



**Universidade de Brasília - UnB  
Faculdade UnB Gama - FGA  
Curso de Engenharia de Energia**

**PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA SOBRE O USO DA  
CINZA DE CASCA DE ARROZ EM CATALISADORES  
HETEROGÊNEOS**

**Autora: Mariana Andrade Rodrigues de Oliveira  
Orientadora: Patricia Regina Sobral Braga**

**Brasília, DF  
2017**



**Mariana Andrade Rodrigues de Oliveira**

**PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA SOBRE O USO DA CINZA DE CASCA DE ARROZ  
EM CATALISADORES HETEROGÊNEOS**

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientadora: Profa. Dra. Patricia Regina Sobral Braga

**Brasília, DF  
2017**

### **CIP – Catalogação Internacional da Publicação\***

Andrade Rodrigues de Oliveira, Mariana.

Prospecção tecnológica sobre o uso da cinza de casca de arroz em catalisadores heterogêneos / Mariana Andrade Rodrigues de Oliveira. Brasília: UnB, 2017. 55 p.: il.; 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília  
Faculdade do Gama, Brasília, 2017. Orientação: Patricia Regina Sobral  
Braga.

1. cinza de casca de arroz. 2. catalisadores heterogêneos. 3. prospecção tecnológica I. Braga, Patricia Regina Sobral. II. Prospecção tecnológica sobre o uso da cinza de casca de arroz em catalisadores heterogêneos.

CDU Classificação



## **PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA SOBRE O USO DA CINZA DE CASCA DE ARROZ EM CATALISADORES HETEROGÊNEOS**

**Mariana Andrade Rodrigues de Oliveira**

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em 13/11/2017 apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

---

**Profª Drª Patricia Regina Sobral Braga, UnB/FGA**  
Orientadora

---

**Profª Drª Andréia Alves Costa, UnB/FGA**  
Membro Convidado

---

**Profª Drª Grace Ferreira Ghesti, UnB/IQ**  
Membro Convidado

Brasília, DF  
2017

Dedico este trabalho a minha mãe, Maria  
Aparecida, por estar ao meu lado em todas as  
situações da vida.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por me dar saúde e sabedoria, e ainda pelas bênçãos que tive durante todo o período da minha graduação, me possibilitando chegar até aqui.

A minha mãe Maria Aparecida, pela imensa dedicação, carinho, cumplicidade, apoio e amor incondicional, e ainda pela ótima educação, que fizeram de mim a mulher que sou hoje, por ter sido a grande responsável pela minha permanência na universidade e por ter me proporcionado todos os recursos necessários para que eu alcançasse meus objetivos.

Aos meus grandes amigos Fellipe, Jaqueline, Jéssica, José Guilherme, Katy e Katslayne, pelo apoio e incentivo durante o caminho da graduação, me incentivando e dando forças para continuar em frente.

Ao meu namorado e melhor amigo, Vitor Magno, pelo imenso amor e paciência durante o período de graduação, pelo apoio incondicional e pela motivação durante todo caminho até aqui.

A todos os amigos que fiz durante essa trajetória, em especial, as minhas grandes amigas Naiara, Ana Rafaela e Lunara que sempre me apoiaram em momentos de dificuldades acadêmicas, e com quem compartilhei diversos momentos de descontração e alegria, momentos estes que guardarei para sempre em minha memória.

A minha orientadora Prof<sup>ra</sup>. Dr<sup>a</sup>. Patricia Regina Sobral Braga, que me ajudou a construir e consolidar este trabalho. Muito obrigada pelas dicas e ensinamentos que foram essenciais para que eu pudesse concluí-lo.

À Universidade de Brasília e aos mestres e doutores da Faculdade UnB Gama, pelo aprendizado e construção intelectual.

Mariana Andrade Rodrigues de Oliveira

“A persistência é o caminho do êxito.”

Charles Chaplin

## RESUMO

Este trabalho tem por objetivo realizar uma prospecção tecnológica sobre a aplicação da cinza de casca de arroz como fonte de silício para a síntese de catalisadores heterogêneos ou para uso como suporte catalítico. Para alcançar esse objetivo foi utilizada uma metodologia de prospecção realizada em duas perspectivas: (i) científica e (ii) tecnológica. A primeira delas buscou analisar informações contidas em trabalhos científicos por meio de buscas realizadas no Portal de Periódicos Capes. Para a segunda, foram utilizados o sistema *Orbit® Intelligence* e o *site* do INPI para realizar a busca e análise de patentes relacionadas ao objeto de estudo deste trabalho. O levantamento científico revelou que a utilização da CCA em catalisadores pode ter começado a ser experimentada e relatada em estudos técnicos por volta de 1989 e dentre os catalisadores estudados notou-se que as zeólitas se destacam, com a maioria dos estudos relatando sua síntese a partir da CCA. O estudo tecnológico revelou que a China se destaca como o país com mais depósitos de patentes relacionadas à CCA. De acordo com a metodologia estabelecida foram recuperadas 26 famílias de patentes por meio do sistema *Orbit® Intelligence*, relacionadas à utilização de CCA em catalisadores, e assim como no mapeamento científico, verificou-se que a maioria das patentes depositadas referia-se à zeólitas.

**Palavras-chave:** cinza de casca de arroz, catalisadores heterogêneos, prospecção tecnológica.



## ABSTRACT

This work aims to carry out a technology assessment on the application of rice husk ash as a source of silicon for the synthesis of heterogeneous catalysts or for use as catalytic support. To achieve this objective, a prospection methodology was used in two perspectives: (i) scientific and (ii) technological. The first one sought to analyze information contained in scientific works through research made on the Capes Periodicals Portal. And for the second, the Orbit® Intelligence system and the INPI website were used to carry out the search and analysis of patents related to the study object of this work. The scientific survey revealed that the use of RHA in catalysts may have begun to be tried and reported in scientific studies around 1989 and among the catalysts studied, it was noted that the zeolites stand out, with most of the studies reporting their synthesis from of the RHA. The technology study revealed that China stands out as the country with the largest patent deposits related to RHA. According to the established methodology, 26 families of patents were recovered through the Orbit® Intelligence system, related to the use of RHA in catalysts, and as in the scientific mapping, it was verified that the majority of patents deposited referred to zeolites.

**Key words:** rice husk ash, heterogeneous catalysts, technology assessment.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Produção de arroz no mundo - participação por países .....	6
<b>Figura 2.</b> Produção de arroz no Brasil - participação por região.....	7
<b>Figura 3.</b> Países que possuem patentes relacionadas à CCA no mundo - distribuição das famílias de patentes pelo país de 1º depósito.....	23
<b>Figura 4.</b> Dez primeiros países que mais possuem patentes depositadas relacionadas à CCA - distribuição das famílias de patentes pelo país de 1º depósito. ....	24
<b>Figura 5.</b> Famílias de patentes relacionadas à cinza de casca de arroz, depositadas entre os anos de 1948 a 2017 .....	25
<b>Figura 6.</b> Famílias de patentes relacionadas à CCA, por domínio tecnológico.....	26
<b>Figura 7.</b> Distribuição das famílias de patentes pelo país de 1º depósito.....	28
<b>Figura 8.</b> Famílias de patentes por códigos IPC .....	29
<b>Figura 9.</b> Famílias de patentes relacionadas à utilização de CCA em catalisadores heterogêneos, depositadas entre 1985 e 2017.....	30
<b>Figura 10.</b> Famílias de patentes por <i>status</i> legal .....	31

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Composição química da CCA segundo diferentes autores .....	8
<b>Tabela 2.</b> Composição química das amostras de CCA .....	9
<b>Tabela 3.</b> Estudos relevantes utilizando a CCA no setor da construção civil.....	10
<b>Tabela 4.</b> Estudos relevantes utilizando CCA como adsorvente .....	13
<b>Tabela 5.</b> Estudos relevantes utilizando CCA em catalisadores heterogêneos.....	19
<b>Tabela 6.</b> Patentes relacionadas a catalisadores que utilizam CCA em sua síntese .....	27

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CA	Casca de arroz
CCA	Cinza de casca de arroz
Conab	Companhia Nacional de Abastecimento
CPC	Classificação Cooperativa de Patentes
DRX	Difração de raios X
FRX	Fluorescência de raios X
IGC	<i>International Grains Council</i>
IPC	Classificação Internacional de Patentes
INPI	Instituto Nacional de Propriedade Industrial
RHA	<i>Rice husk ash</i>

# SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>vi</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>viii</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>ix</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>x</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>xi</b>
<b>LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....</b>	<b>xii</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>4</b>
3.1 PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA .....	4
3.2 PRODUÇÃO DE ARROZ E SEUS RESÍDUOS.....	5
3.3 CINZA DE CASCA DE ARROZ E SUAS APLICAÇÕES.....	8
3.3.1 CINZA DE CASCA DE ARROZ NA CONSTRUÇÃO CIVIL .....	9
3.3.2 CINZA DE CASCA DE ARROZ COMO ADSORVENTE.....	12
3.3.3 CINZA DE CASCA DE ARROZ EM POLÍMEROS.....	13
3.3.4 CINZA DE CASCA DE ARROZ NA AGRICULTURA .....	14
3.3.5 CINZA DE CASCA DE ARROZ NA PRODUÇÃO DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS E COMPONENTES ELETRÔNICOS .....	15
3.3.6 CINZA DE CASCA DE ARROZ COMO FONTE DE SILÍCIO .....	15
3.4 CATALISADORES HETEROGÊNEOS .....	16
<b>4 METODOLOGIA.....</b>	<b>18</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>19</b>
5.1 MAPEAMENTO CIENTÍFICO .....	19
5.2 MAPEAMENTO TECNOLÓGICO.....	23
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>32</b>
<b>7 PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>34</b>
<b>8 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>35</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Uma das consequências das atividades industriais de produção de alimentos é a geração de grandes volumes de resíduos, cuja disposição pode ser problemática, pois ocupa grandes espaços e, quando mal gerida, pode representar riscos ambientais e para a saúde da população [1]. Trigo, arroz e milho são as culturas mais cultivadas do mundo. Além disso, dentre as três, o arroz é o mais importante em termos de consumo humano em países de baixa renda [2], sendo uma cultura extremamente versátil, que se adapta a diferentes condições de solo e clima. Além disso, é uma importante fonte de vitaminas e minerais, como ferro, zinco e potássio e, portanto, é considerada a espécie com maior potencial para combater a fome no mundo [3,4].

A indústria do arroz é uma atividade de extrema importância e gera grandes quantidades de rejeitos. Os principais resíduos sólidos gerados no ciclo de produção de arroz incluem palha, casca, cinza, farelo e quieira (grãos partidos) [1]. De acordo com Pandey *et al.* [2], a casca é um subproduto que merece relevância, pois representa cerca de 20% do total em massa de arroz colhido. Já o farelo e a quieira podem ser gerados em diferentes proporções, dependendo do processo e da sua eficiência.

A casca pode ser usada para avicultura, compostagem ou queima. No caso da queima, utiliza-se como biomassa na alimentação de reatores para gerar energia térmica ou elétrica, geralmente, na própria indústria de beneficiamento do arroz. Este processo gera cinzas de casca de arroz (CCA), um resíduo que se mostra com grande potencial para ser usado como precursor em aplicações diversas devido, principalmente, ao alto teor de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) em sua composição [1]. Na prática, as propriedades da cinza variam consideravelmente dependendo das condições de sua queima [5]. A forma estrutural da sílica, após o processo de queima de casca de arroz (amorfa e/ou cristalina), bem como seu conteúdo na cinza, depende tanto do tipo de equipamento quanto do processo de queima aplicado (grelha ou leito fluidizado, por exemplo), e ainda do tempo e da temperatura de queima [6,7].

Contudo, eliminar esta cinza diretamente no meio ambiente pode ser extremamente impactante. Devido à presença de carbono residual e alto teor de sílica em sua composição, esse resíduo pode tornar-se um contaminante nocivo, gerando impactos importantes ao meio ambiente como alcalinização do solo, acumulação de cinzas nos rios, bem como mudanças nas características do solo e da água [8,9]. Portanto, há uma preocupação especial voltada à busca de aplicações alternativas para esse detrito, gerado no ciclo de produção do arroz, reduzindo então, os impactos que podem ser causados pela sua destinação inadequada. De

acordo com Moraes *et al.* [1], dentre as principais aplicações encontradas na literatura para a CCA, estão a produção de carbetos de silício (SiC), silicatos ou sílica pura; utilização como adsorventes; como agente de reforço para polímeros e como material pozolânico para a produção de concreto e argamassas a base de cimento; ou ainda como suporte de catalisadores metálicos ou mesmo como fonte de silício para síntese de materiais.

Tendo em vista que a CCA possui em sua composição uma elevada concentração de sílica, ela tem sido amplamente utilizada na catálise, a fim de se apresentar como um material que pode ser adquirido com facilidade e baixo custo, podendo então ser utilizado para a diminuição dos gastos relacionados à produção de catalisadores heterogêneos [10,11].

Dessa forma tem-se como um estudo importante a realização de uma prospecção tecnológica com o objetivo de identificar quais catalisadores heterogêneos têm utilizado a CCA como fonte de silício durante sua síntese e/ou como suporte para sítios ativos.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Prospectar informações sobre a aplicação da cinza de casca de arroz como fonte de silício para a síntese de catalisadores heterogêneos ou para uso como suporte catalítico.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- ✓ Relatar o conceito de prospecção tecnológica, bem como a importância de estudos prospectivos e suas metodologias.
- ✓ Estabelecer um panorama sobre a produção de arroz no mundo e no Brasil, e ainda sobre os resíduos gerados durante o beneficiamento desse grão e o reaproveitamento de tais resíduos.
- ✓ Investigar a utilização da cinza de casca de arroz em aplicações industriais diversas.
- ✓ Explorar a utilização da cinza de casca de arroz como fonte de silício.
- ✓ Identificar os catalisadores que têm utilizado a cinza de casca de arroz como fonte de silício em sua síntese ou como suporte catalítico.
- ✓ Identificar e mapear as tendências tecnológicas sobre a utilização de CCA para produção de catalisadores heterogêneos.



### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA

O desenvolvimento tecnológico e o conhecimento estão avançando de forma rápida e, em decorrência disso, a busca por novas tecnologias tem se intensificado cada vez mais. A admissão de novas tecnologias pode ser considerada um processo complexo, dispendioso e propenso a riscos e incertezas. Sendo assim, a inovação tecnológica necessita de um planejamento que garanta sua eficiência [12].

De acordo com Antunes [13], os primeiros registros sobre a utilização sistematizada de informações como ferramenta para o desenvolvimento de novas tecnologias são da década de 50, em que se objetivava uma redução do tempo entre a criação e a disponibilização das novas tecnologias no mercado, e a essa ação deu-se o nome de Prospecção Tecnológica.

Segundo Kupfer & Tigre [14], a prospecção tecnológica pode ser definida como “um meio sistemático de mapear desenvolvimentos científicos e tecnológicos capazes de influenciar de forma significativa uma indústria, a economia ou a sociedade como um todo”.

Sendo assim, estudos prospectivos são de extrema importância para pesquisas, desenvolvimento e inovação. É importante ressaltar que, as metodologias de prospecção compõem uma ferramenta relevante na orientação de esforços empregados no desenvolvimento de tecnologias.

Os métodos de prospecção, ainda de acordo com Kupfer & Tigre [14], podem ser divididos em três grupos principais: (i) Monitoramento (*Assessment*), que se constitui de uma metodologia quantitativa focada em acompanhar a evolução de fatos e identificar fatores portadores de mudanças, de forma contínua e sistemática; (ii) Previsão (*Forecasting*), que consiste também em uma metodologia quantitativa objetivando a elaboração de projeções fundamentada em modelagem de tendências e informações históricas; e (iii) Visão (*Foresight*), um método qualitativo, que se fundamenta na antecipação de possibilidades futuras baseadas em construções subjetivas de pessoas com afinidade e grande conhecimento relacionado ao tema de interesse.

O Monitoramento (*Assessment*) pode ser considerado a metodologia de prospecção mais básica e amplamente utilizada, pois permite identificar eventos científicos, técnicos ou socioeconômicos importantes, utilizando fontes de informação a fim de produzir um rico e variado conjunto de dados, baseando-se em fontes de natureza técnica como catálogos, revistas, artigos científicos, patentes, entre outros [15].

A informação tecnológica é um requisito fundamental para a realização de estudos prospectivos, e ela deve ser obtida por meio de fontes confiáveis. Sendo assim, uma maneira de realizar prospecção é a busca sistematizada por pesquisas e patentes que estejam relacionadas ao tema de interesse. De acordo com o Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) [16], “a documentação de patentes é a mais completa entre as fontes de pesquisa”, pois estudos apontam que “70% das informações tecnológicas contidas nestes documentos não estão disponíveis em qualquer outro tipo de fonte de informação”. Assim, existem inúmeras vantagens relacionadas ao uso dessa fonte de informação, com destaque para a facilidade de acesso às bases de dados disponibilizadas atualmente.

A busca em base de dados de patentes é fundamental para a aquisição de informações contidas nesses documentos. Uma forma de encontrar patentes contidas em diversos bancos é com a utilização de um sistema que reúna todos esses documentos, e um desses sistemas é o *Orbit® Intelligence*, um sistema que permite a busca e análise de informações contidas em patentes, com a opção de geração de gráficos, mapas e diagramas sobre os conjuntos de patentes, para uma análise estatística. A busca pode ser realizada utilizando palavras-chave, classificação de patentes, depositantes, inventores, entre outros. O sistema abrange bases de patentes em diversos países no mundo com atualizações diárias, contando com mais de 54 milhões de famílias de patentes e mais de 100 milhões de documentos [17].

Nesse contexto, tem-se a importância da realização de um mapeamento tecnológico como uma ferramenta extremamente útil para a cadeia produtiva do conhecimento.

### 3.2 PRODUÇÃO DE ARROZ E SEUS RESÍDUOS

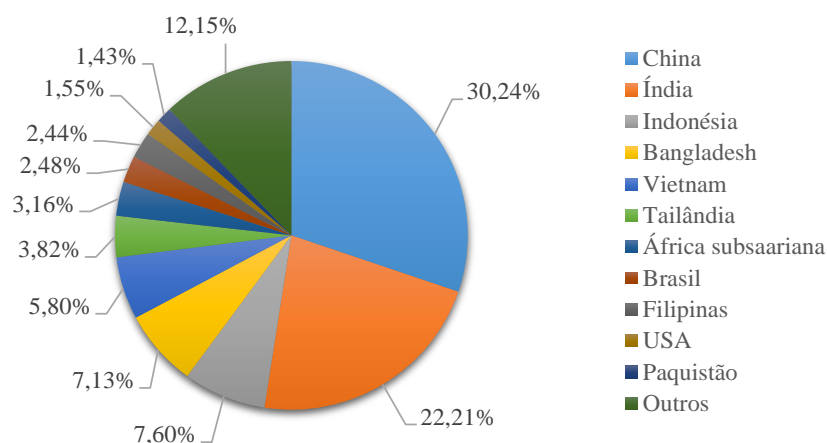
Nos últimos anos, os movimentos a favor do meio ambiente têm se intensificado. Em todo o mundo, esforços vêm sendo empregados com o intuito de minimizar a degradação ambiental e encontrar alternativas, relacionadas à produção e ao consumo, que causem menos impactos ao meio ambiente. Com isso, a busca por novas tecnologias em prol da saúde ambiental pode ser essencial para um desenvolvimento sustentável.

A indústria da agricultura, por exemplo, gera uma grande quantidade de resíduos em suas atividades. A geração desses rejeitos pode estar associada a diversos fatores, como às perdas entre a produção e o consumo; ao desperdício e aos materiais gerados ao longo da cadeia produtiva, que aparentemente não possuem valor agregado [18].

É evidente que a produção de grãos movimenta, de forma significativa, a economia em todo o mundo, e conseqüentemente nota-se uma elevada geração de resíduos. Segundo dados do *International Grains Council* (IGC) [19] a produção de grãos mundial, estimada em

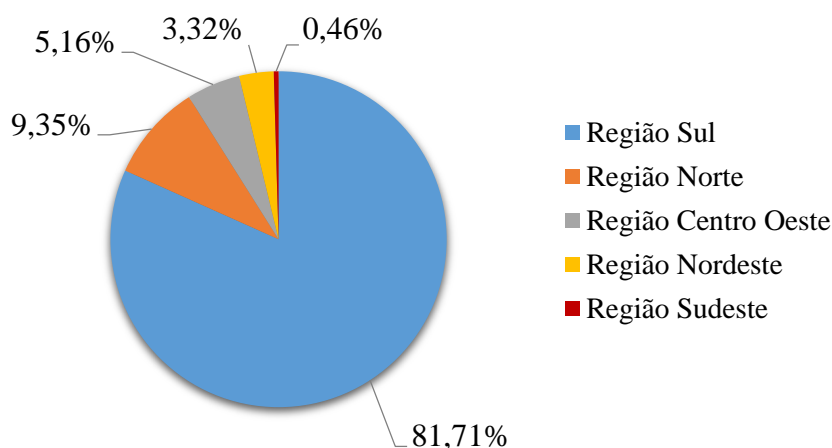
2016/2017, pode chegar a 2,069 bilhões de toneladas. Já no Brasil, de acordo com dados levantados pela Companhia Nacional de Abastecimento (Conab) [20] a produção de grãos estimada para 2016/2017 é de aproximadamente 227,93 milhões de toneladas. Dentre a variedade de grãos produzidos destacam-se o milho, a soja, o trigo e o arroz.

O arroz, um dos grãos mais produzidos no mundo, está presente na refeição da grande maioria da população mundial. Segundo projeções globais levantadas pelo IGC [19], a produção mundial de arroz estimada para 2016/2017, é de aproximadamente 484 milhões de toneladas, distribuída em diversos países, como mostrado na Figura 1, onde se destaca a China como a maior produtora de arroz no mundo, seguida pela Índia.



**Figura 1.** Produção de arroz no mundo - participação por países. Adaptado de [19].

No Brasil, segundo a Conab [20], estima que essa produção chegue a 11,95 milhões de toneladas para o período de 2016/2017. Na Figura 2 pode-se observar a produção de arroz no Brasil dividida por regiões, onde se destaca a região Sul como a maior produtora do país com 81,71% da produção.



**Figura 2.** Produção de arroz no Brasil - participação por região. Adaptado de [20].

Tendo em vista a enorme quantidade desse grão produzida no mundo, é inegável que se tenha, como resultado de seu beneficiamento, uma grande quantidade de resíduos gerados. Visando o aproveitamento desses dejetos, esforços vêm sendo empregados com o intuito de se evitar uma destinação inadequada dos subprodutos gerados ao longo da cadeia produtiva do arroz [21].

De acordo com Lorenzett *et al.* [21], dentre os resíduos gerados durante o processo de beneficiamento desse grão, destacam-se o farelo, a quieira (grãos quebrados), a casca de arroz (CA) e a cinza da casca queimada. Segundo os autores, esses resíduos podem ser aproveitados de inúmeras maneiras: (i) farelo pode ser utilizado na produção de ração animal; (ii) quieira pode ser usada na produção de farinhas; (iii) casca de arroz pode ser empregada como fonte de energia e corresponde a cerca de 20% da produção; e (iv) cinza da casca queimada ou cinza de casca de arroz (CCA) possui diversas utilidades como o emprego na produção de cimento ou concreto na indústria da construção civil; como adsorvente; para a produção de diferentes tipos de silicatos; para a produção de sílica pura; como suporte de catalisadores metálicos, entre outros. O farelo e a quieira podem ser vendidos principalmente para a indústria de ração animal, já a casca de arroz pode ser empregada como matéria-prima para a combustão, sendo aplicada nas instalações da própria indústria onde se produz o arroz. Desse modo, reduzem-se os custos referentes à atividade, geralmente nos processos de secagem e parboilização do cereal.

Dessa forma, a “química verde”, uma área do conhecimento focada em abordagens tecnológicas que visa a síntese de produtos que possam minimizar a geração de poluição e o consumo de recursos não renováveis, já é realidade em diversos países do mundo. Nesse sentido, há uma especial atenção voltada para o estabelecimento de novos usos de

subprodutos agroindustriais, em que se tem, por exemplo, vários estudos relatando o emprego da CCA em diversos setores da indústria [22,23].

### 3.3 CINZA DE CASCA DE ARROZ E SUAS APLICAÇÕES

A casca de arroz é um revestimento importante para o desenvolvimento do grão, composto por aproximadamente 50% de celulose, 30% de lignina e 20% de sílica, em base anidra [24]. Sua principal aplicação é para a geração de energia na forma de combustão, devido ao seu elevado poder calorífico. Durante o processo de combustão da casca de arroz tem-se a perda da celulose e da lignina, restando como principal resíduo a CCA, que vem sendo descartada de maneira inadequada no meio ambiente, gerando inúmeros problemas ambientais. Diante disso, diversos estudos estão sendo realizados com o objetivo de elevar as possibilidades de utilização da CCA em alguns setores produtivos [23-26].

A CCA é um subproduto gerado durante o processo de beneficiamento do arroz, que apresenta baixo valor nutritivo, uma porcentagem elevada de sílica e algumas impurezas em sua composição [26]. De acordo com Gava [27], a composição química da cinza pode variar em função do tipo de arroz, do solo onde ele é plantado e até mesmo dos teores de fertilizantes que são utilizados em seu cultivo.

A composição química da CCA pode ser caracterizada físico-quimicamente por meio de espectrometria de absorção atômica ou fluorescência de raios X (FRX), por exemplo. Na Tabela 1 tem-se diferentes composições químicas de CCA encontradas por alguns autores [6,26,28-32].

**Tabela 1.** Composição química da CCA segundo diferentes autores [6,26,28-32].

Autores	Composição em Óxidos (% em massa)										
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	TiO <sub>2</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PF*
<b>Ferro <i>et al.</i> [6]</b>	91,90	0,09	0,06	0,52	nd	1,50	nd	nd	0,33	0,25	4,80
<b>Tashima [26]</b>	83,53	1,42	0,86	1,79	0,96	0,78	nd	nd	0,36	nd	5,28
<b>Martínez <i>et al.</i> [28]</b>	93,58	0,13	0,10	0,34	0,02	2,15	0,14	0,02	0,50	0,62	2,41
<b>Zhang <i>et al.</i> [29]</b>	87,20	0,15	0,16	0,55	1,12	3,68	nd	nd	0,35	0,50	8,55
<b>Vayghan <i>et al.</i> [30]</b>	97,90	0,02	0,16	0,27	0,18	0,18	nd	nd	0,09	0,13	1,23
<b>Dafico [31]</b>	86,71	0,36	0,76	0,46	0,11	0,84	0,20	0,02	0,68	0,60	9,27
<b>Ferreira [32]</b>	89,68	0,23	0,16	0,63	0,11	0,33	0,16	nd	0,38	0,52	7,78

\*PF: Perda ao fogo; \*\*nd: não declarado.

Em 2005, Della *et al.* [33] determinaram a composição química de uma amostra de CCA, cedida pela Indústria e Comércio de Arroz Fumacense Ltda, por meio de FRX. Foram determinadas as composições de algumas amostras submetidas a tratamentos térmicos com o objetivo de aumentar o percentual de sílica existente e de outra amostra sem nenhum tipo de tratamento térmico. O maior percentual de sílica foi obtido a partir de uma amostra submetida a 700 °C por 6 h. Na Tabela 2 estão apresentados os percentuais em massa de óxidos obtidos a partir da amostra sem nenhum tratamento térmico (CCA 1) e da amostra submetida ao tratamento que alcançou a maior quantidade de sílica (CCA 7/6).

**Tabela 2.** Composição química das amostras de CCA [33].

Amostras	Composição em Óxidos (% em massa)										
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	TiO <sub>2</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PF*
CCA 1	72,10	0,30	0,15	0,43	0,05	0,72	0,15	0,05	0,70	0,06	24,30
CCA 7/6	94,95	0,39	0,26	0,54	0,25	0,94	0,16	0,02	0,90	0,74	0,85

\*PF: Perda ao fogo

Dessa forma, sabendo da sua elevada concentração de sílica, a CCA torna-se um produto interessante para uma infinidade de aplicações, evitando assim seu descarte de forma inadequada no meio ambiente [34]. A maioria dos estudos publicados relata o uso da CCA na construção civil e como adsorvente, porém existem também outros estudos relatando sua utilização para outras aplicações.

### 3.3.1 CINZA DE CASCA DE ARROZ NA CONSTRUÇÃO CIVIL

Na indústria da construção civil, a CCA tem sido alvo de um amplo campo de pesquisa. É possível que os estudos sobre o processo de utilização da CCA nesse setor tenham se iniciado durante a década de 70, na qual Mehta & Pitt [35] utilizaram um processo de queima controlada da casca a fim de adquirir cinzas com características elevadas. Desde então, esse resíduo vem sendo estudado por vários pesquisadores, como os citados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Estudos relevantes utilizando a CCA no setor da construção civil [7,26,27,36-46].

Pesquisadores	Título do trabalho	Ano
<b>Guedert [36]</b>	Estudo da viabilidade técnica e econômica do aproveitamento da cinza de casca do arroz como material pozolânico.	1989
<b>Santos [37]</b>	Estudo da viabilidade de utilização de cinza de casca de arroz residual em argamassas e concretos.	1997
<b>Gava [27]</b>	Estudo comparativo de diferentes metodologias para avaliação da atividade pozolânica.	1999
<b>Bui <i>et al.</i> [38]</b>	Particle size effect on the strength of rice husk ash blended gap-graded Portland cement concrete.	2005
<b>Nair <i>et al.</i> [39]</b>	Reactive pozzolanas from rice husk ash: an alternative to cement for rural housing.	2006
<b>Tashima [26]</b>	Cinza de Casca de Arroz altamente reativa: método de produção, caracterização físico-química e comportamento em matrizes de cimento Portland.	2006
<b>Pouey [7]</b>	Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico.	2006
<b>Ganesan <i>et al.</i> [40]</b>	Rice husk ash blended cement: Assessment of optimal level of replacement for strength and permeability properties of concrete.	2008
<b>Ramezaniapour <i>et al.</i> [41]</b>	The effect of rice husk ash on mechanical properties and durability of sustainable concretes.	2009
<b>Kieling <i>et al.</i> [42]</b>	Influência da adição de cinza de casca de arroz na aderência de argamassas de revestimento.	2009
<b>Rashid <i>et al.</i> [43]</b>	Mortar incorporating rice husk ash: strength and porosity.	2010
<b>Zerbino <i>et al.</i> [44]</b>	Concrete incorporating rice husk ash without processing.	2011
<b>Edeh <i>et al.</i> [45]</b>	Rice husk ash stabilization of reclaimed asphalt pavement using cement as additive.	2012
<b>Pires <i>et al.</i> [46]</b>	Comportamento mecânico de material fresado após processo de estabilização granulométrica e química por meio da incorporação de cimento e cinza de casca de arroz moída.	2016

Nesse sentido, a literatura apresenta trabalhos relatando a utilização da CCA especialmente como material pozolânico para a produção de concreto e argamassas a base de cimento [25,47,48], que tem o poder de contribuir com a melhora de suas propriedades mecânicas aumentando sua resistência à compressão e a sua durabilidade, além de diminuir sua permeabilidade [26].

De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), a NBR 12653 [48] descreve materiais pozzolânicos como sendo “materiais silicosos ou silicoaluminosos que, por si sós, possuem pouca ou nenhuma atividade aglomerante, mas que, quando finamente divididos e na presença da água, reagem com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente para formar compostos com propriedades aglomerantes”.

Dessa forma, devido ao seu elevado caráter pozzolânico, a CCA pode ser utilizada substituindo parcialmente o cimento durante a preparação de aglomerantes, melhorando as propriedades do produto formado. Propriedades estas, que dependem das características intrínsecas da CCA utilizada no processo [25].

Como se sabe, a cinza é composta basicamente por sílica, e essa pode ser encontrada em estado amorfo (mais reativo) ou cristalino. A aquisição de uma CCA com características boas para aplicações depende do método de produção utilizado. Portanto, a atividade da cinza está diretamente relacionada com o processo de queima da casca. Assim, o tempo de queima e a temperatura são fatores essenciais, que determinam o teor de sílica amorfa ou cristalina na CCA [26,33].

A maioria dos autores relata que a CA submetida a queima controlada, com temperatura inferior a 600 °C, resulta em uma CCA com elevado grau de amorficidade [49-51]. Porém, existem relatos distintos, como Sugita *et al.* [52] que afirmaram obter cinza sem nenhuma fase cristalina, submetendo a casca à um pré-aquecimento em temperatura de (300-350) °C por determinado tempo e depois elevando a temperatura até 1000 °C. Outro relato diferente é o de Tashima *et al.* [53], em que os autores submeteram a CA a um processo de queima não controlado por 36 h com picos de temperatura de até 850 °C, obtendo então, uma CCA de coloração cinza claro apresentando características adequadas para a utilização como material pozzolânico.

Outra característica importante é a coloração da CCA adquirida no processo de combustão da CA. Com o aumento da temperatura de queima tem-se uma diminuição da quantidade de carbono presente na sílica. Quanto menor a quantidade de carbono, mais clara será a cinza, e essa coloração pode variar desde um cinza escuro até um branco rosado. Com isso, costuma-se associar cinza amorfa a uma coloração escura e cinza cristalina a uma coloração mais clara. Nesse contexto, alguns pesquisadores têm realizado estudos com o objetivo de desenvolver um método de queima a fim de produzir cinza com elevada reatividade e ainda, de coloração clara, como Tashima [26], com o objetivo então, de se obter produto mais agradável e mais aceitável pelo mercado.

Em face disso, a reatividade da CCA pode ser comparável à sílica ativa [53], podendo ser uma alternativa para a solução do problema de disposição das cinzas no meio ambiente.



### 3.3.2 CINZA DE CASCA DE ARROZ COMO ADSORVENTE

Outra aplicação para a CCA que tem atraído o interesse de pesquisadores é o seu uso como material adsorvente, uma vez que os adsorventes comerciais, como o carvão ativado, possuem um custo elevado [1]. Estudos já concluídos mostraram que a CCA apresenta boas características adsorventes e pode ser usada para a remoção de íons metálicos [54], corantes [55,56] e também na filtração de arsênico presente na água [57], entre outros.

A adsorção é caracterizada pela habilidade de sólidos porosos reterem, por meio de interações químicas ou físicas, as moléculas de um componente de uma dada mistura, possibilitando a separação entre eles. Frequentemente é utilizada para a remoção de contaminantes em líquidos ou gases. A adsorção pode ser do tipo física ou química, dependendo da interação entre as moléculas do fluido e do sólido, tendo como base a natureza das forças que as unem [58]. Algumas vantagens da adsorção em relação a outras operações de separação incluem um baixo consumo de energia, a não necessidade do uso de componentes para ajudar a separação, entre outros [59].

Os três adsorventes mais usados são carvão ativado, sílica-gel e zeólitas, porém também existem outros menos usuais, como resinas poliméricas e alumina ativada [59]. A eficácia de um adsorvente está relacionada a uma série de fatores, como o tipo de interação entre o fluido e o sólido; a área superficial; a estrutura dos poros; a química da superfície (presença de grupos funcionais específicos); a temperatura em que ocorre o processo; a acidez da solução e o tempo de contato entre as fases [60]. A principal característica dos adsorventes é a chamada superfície específica, que quanto maior essa superfície, melhor será a capacidade da partícula adsorver moléculas [58].

O uso de carvão ativado, por exemplo, na redução de metais pesados em efluentes, possui bons resultados, mas é considerado um procedimento caro. Assim, alguns materiais não convencionais com menor custo estão sendo estudados para a mesma função. Alguns exemplos são: alumina ativada, lamas clarificadas, fibras de conchas de coco, madeira, CCA, etc. [54]. Nesse sentido, alguns estudos relevantes utilizando a CCA como adsorvente, são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Estudos relevantes utilizando CCA como adsorvente [61-69].

Pesquisadores	Título do trabalho	Ano
Bhattacharya <i>et al.</i> [61]	Adsorption of Zn(II) from aqueous solution by using different adsorbents.	2006
Wang & Lin [62]	Adsorption of chromium (III) ion from aqueous solution using rice hull ash	2008
Naiya <i>et al.</i> [63]	The sorption of Lead(II) ions on rice husk ash	2009
Vlaev <i>et al.</i> [64]	Cleanup of water polluted with crude oil or diesel fuel using rice husks ash	2011
Manique <i>et al.</i> [65]	Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil	2012
Kenes <i>et al.</i> [66]	Study on the effectiveness of thermally treated rice husks for petroleum adsorption	2012
Rodríguez <i>et al.</i> [67]	Adsorbentes a base de cascarilla de arroz en la retención de cromo de efluentes de la industria de curtiembres	2012
Adama <i>et al.</i> [68]	Utilization of tin and titanium incorporated rice husk silica nanocomposite as photocatalyst and adsorbent for the removal of methylene blue in aqueous medium	2013
Berwanger <i>et al.</i> [69]	Caracterização e utilização de cinza de casca de arroz como adsorvente alternativo para remoção de BTEX em efluente industrial, através do uso de um sistema de filtração com pressão positiva	2014

De acordo com os estudos apresentados, a CCA tem propriedades que justificam seu uso como adsorvente, conseguindo, portanto produzir um adsorvente de baixo custo. No entanto, o processo de adsorção só é eficiente quando os parâmetros do processo são ajustados para garantir a remoção do adsorvente no estudo [1].

### 3.3.3 CINZA DE CASCA DE ARROZ EM POLÍMEROS

Outra oportunidade interessante para explorar, é o uso de CCA como um agente de reforço para polímeros. A CCA, usada como enchimento ou agente de reforço em polímeros, é utilizada na produção de compósitos com o objetivo de permitir melhores propriedades físicas, térmicas, melhor resistência à umidade, estabilidade dimensional, propriedades mecânicas melhoradas ou resistência elétrica, bem como economias no processo [70].

Sun & Gong [70] relataram que as condições de queima são muito importantes para o uso de CCA em materiais poliméricos. A CCA não deve conter grandes quantidades de

carbono, mas o uso de altas temperaturas ou longos tempos de queima podem resultar em um produto cristalizado, que também não é útil para a maioria das aplicações.

Em 2003, Costa *et al.* [71] adicionaram CCA em borracha e compararam-na com dois enchimentos de reforço comercial, a sílica precipitada e o negro de fumo. Foi observado pelos autores que a adição de CCA às composições de borracha natural, em comparação com os outros materiais de reforço, aumentou a velocidade da reticulação e diminuiu a energia de ativação.

Assim, a utilização de CCA tem sido estudada principalmente em termoplásticos e borrachas. Para esses compósitos, vários estudos mostraram viabilidade técnica de substituição, criando assim benefícios econômicos e ambientais, principalmente devido à substituição de matéria-prima, como sílica, talco ou negro de carbono [6,70-73].

### 3.3.4 CINZA DE CASCA DE ARROZ NA AGRICULTURA

O uso de silício na agricultura, ainda que não seja um elemento essencial para a nutrição de plantas, possui benefícios. Permite o aumento da produtividade e a proteção contra insetos e doenças, confirmando a importância da utilização desse elemento para o benefício das culturas e para a melhoria das características químicas do solo [74,75]. Uma das alternativas para minimizar os custos de aplicação desse componente na agricultura, tem sido o emprego de resíduos agroindustriais e orgânicos, como a CCA [76]. Na Tailândia, após a geração de energia com a utilização de casca de arroz, as indústrias fornecem aos produtores rurais a CCA para aplicação no solo [77].

Sandrini [78], em sua dissertação de mestrado, concluiu que a aplicação de CCA altera quimicamente o solo, com aumentos nos valores de pH e da condutividade elétrica, e decréscimos nos teores do Fe e Al, além de aumentar a massa seca das plantas de milho. No entanto, para obtenção de rendimentos melhores faz-se necessário a adição de nitrogênio ao solo, devido à deficiência deste elemento na cinza. Assim, a CCA pode ser aproveitada como fertilizante agrícola.

Donegá *et al.* [76] verificaram a influência da adição de CCA nas características químicas de um latossolo vermelho arenoso e no desenvolvimento inicial de plantas de milho. Esses autores concluíram que com doses crescentes de CCA adicionadas ao solo, foi possível aumentar linearmente o pH e os teores de P, K, Ca e Mg, e ainda, que a altura e o diâmetro do colmo das plantas de milho, bem como a massa fresca e seca, apresentaram aumento com o uso desse rejeito. Dessa forma, vários outros estudos têm sido realizados com o intuito de verificar as vantagens da utilização da CCA na agricultura [79-83].

### 3.3.5 CINZA DE CASCA DE ARROZ NA PRODUÇÃO DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS E COMPONENTES ELETRÔNICOS

Estudos focados no uso de CCA também relatam a obtenção de compostos de silício (Si), para serem usados em semicondutores, utilizados, por exemplo, para a produção de células fotovoltaicas. A fabricação dessas células utilizam semicondutores contendo silício com um nível de pureza elevado, possuindo alto custo de produção, pois são complexos e exigem grande consumo de energia, além da extração de recursos naturais não renováveis [9,70,84]. Deste modo, o custo de fabricação de células fotovoltaicas pode ser reduzido com a aplicação de materiais de baixo custo [84].

O silício é extremamente importante para a indústria eletrônica, principalmente no processo de fabricação de materiais semicondutores, que são os materiais básicos na construção de chips de computador, transistores, diodos, interruptores especiais de silício e vários outros componentes de circuitos eletrônicos [85].

Portanto, os esforços vêm sendo direcionados para o desenvolvimento de um processo de baixo custo e comercialmente viável para a produção de silício ultrapuro para uso em células solares. Sabe-se que a CCA tem baixa impureza e pouca variação na sua composição, além de possuir baixas concentrações de alumínio e ferro, que são as duas impurezas principais em matérias-primas utilizadas para a preparação de silício metalúrgico convencional [9]. Diante disso, Sun & Gong [70] relataram que os níveis das principais impurezas em CCA podem ser reduzidos de aproximadamente 100 para cerca de 20 ppm por lixiviação com HCl. Dessa forma, a busca por novas fontes de silício como a CCA, com um custo de produção menor, é de extrema importância.

### 3.3.6 CINZA DE CASCA DE ARROZ COMO FONTE DE SILÍCIO

Na natureza o silício ocorre nas formas de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e silicatos, não sendo encontrado puro. O dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), também conhecido como sílica, é um composto químico que pode ser encontrado na natureza puro ou na forma de minerais. A sílica é um composto amplamente utilizado na indústria da química inorgânica, com destaque para a indústria cerâmica, especialmente para fabricação de vidros, refratários, tubos cerâmicos, isolantes térmicos e abrasivos, sendo também empregada na indústria da construção civil e ainda, na catálise [86].

A literatura já relata que a CCA é uma importante fonte de sílica, devido à elevada concentração desse componente em sua estrutura. Assim, os métodos mais comuns de

extração de sílica da CA e CCA são lixiviação ácida e tratamentos térmicos, com o objetivo principal de aumentar o percentual desse composto e reduzir o percentual de matéria orgânica e outras impurezas [86].

Sabendo que a CCA possui essa função, ela tem sido amplamente empregada na catálise, que é uma área do conhecimento que estuda a velocidade das reações devido à adição de um composto denominado catalisador, que não é consumido durante o processo químico, podendo, ao fim da reação, ser recuperado da mistura reacional quimicamente inalterado. As reações que envolvem catalisadores podem ser classificadas em (i) catálise homogênea, em que o catalisador e os reagentes constituem uma só fase; e (ii) catálise heterogênea, em que o catalisador e os reagentes constituem mais de uma fase [10]. Dessa forma, a CCA tem sido objeto de estudo como fonte de silício para a síntese de catalisadores heterogêneos [11, 87-101].

### 3.4 CATALISADORES HETEROGÊNEOS

A catálise heterogênea acontece quando se tem o catalisador e o meio reacional em fases distintas. Os catalisadores que geralmente são sólidos não solúveis proporcionam uma superfície na qual possa ocorrer a reação. As vantagens que norteiam o uso de catalisadores heterogêneos são inúmeras, podendo citar: separação simplificada; maior resistência mecânica; utilização de reatores simples; facilidade de regeneração do catalisador; entre outras. Contudo, a principal limitação destes catalisadores é a de se apresentarem menos ativos quando comparados a catalisadores homogêneos, e por isso necessitam de tempo de reação maior e condições experimentais mais severas para que se alcancem conversões semelhantes às obtidas em experimentos com catalisadores homogêneos [102]. Tendo isso vista, nota-se que as indústrias que utilizam a catálise homogênea atualmente, necessitariam de uma adaptação para a utilização da catálise heterogênea, sendo então um fator limitante para inserção desse produto na indústria.

De maneira geral, os catalisadores podem ser utilizados puros ou suportados em uma matriz de elevada área superficial. Enquanto os catalisadores puros apresentam toda a sua massa constituída por centros ativos, os catalisadores suportados apresentam uma ou mais fases ativas e uma fase inerte ao processo catalítico [102].

Existe um consenso na literatura de que a catálise homogênea possui uma série de desvantagens, com destaque para a complicada recuperação do catalisador. Devido a isso, a aplicação de catalisadores heterogêneos tem sido estudada como alternativa para melhorar a

viabilidade econômica e ambiental dos processos químicos, dada a grande vantagem de sua fácil separação do meio reacional e de sua capacidade em ser reciclado, objetivando então, um aumento da eficiência das reações e uma diminuição dos resíduos gerados durante os processos químicos [103].

Atualmente na indústria, é comum a utilização de catalisadores homogêneos devido a diversos fatores, destacando-se seu baixo custo. Contudo, cabe ressaltar que muitos catalisadores heterogêneos vêm sendo alvo de pesquisas para fins de utilização na indústria, sabendo de suas vantagens perante os catalisadores homogêneos. Porém, vários deles ainda são inviáveis economicamente. Com isso, tem-se buscado cada vez mais alternativas de materiais de baixo custo ou a reutilização de rejeitos para a produção de catalisadores, que sejam eficientes. Nesse contexto, a CCA, devido à presença de sílica em sua composição, pode ser usada para a síntese de catalisadores heterogêneos, tanto após um processo de extração e purificação, como pelo emprego direto desse resíduo [11].

Dessa forma, a utilização deste subproduto do beneficiamento do arroz como fonte alternativa de sílica mostra-se capaz de reduzir os custos de produção destes catalisadores, o que pode resultar em catalisadores eficientes e de baixo custo. Com isso, pesquisadores relatam estudos utilizando a CCA como fonte de silício para a produção de alguns catalisadores heterogêneos, como na preparação de zeólitas e de catalisadores metálicos suportados [11, 87-101].

Portanto, buscando realizar uma análise do cenário científico e tecnológico sobre a aplicação de CCA em catalisadores, foi realizado, neste trabalho, um estudo prospectivo com base em metodologias de prospecção, a fim de identificar a relevância desse assunto tanto em estudos científicos como em depósitos de patentes em todo o mundo.

## 4 METODOLOGIA

Para a realização desse trabalho foi empregada uma metodologia de prospecção baseada na combinação de métodos de monitoramento bem como abordagens qualitativas e quantitativas. Para isso, foram realizadas duas perspectivas de prospecção: (i) científica e (ii) tecnológica.

Para a análise científica foram utilizadas buscas por trabalhos científicos no Portal de Periódicos Capes [104], a fim de realizar uma revisão bibliográfica sobre o tema. Já para a análise prospectiva tecnológica, o procedimento empregado foi a busca no *site* do INPI [16] e o uso do sistema de busca e análise de patentes pelo *Orbit® Intelligence* [17].

A busca e a análise das patentes foram realizadas no período de setembro a novembro do ano de 2017 e foi conduzida com a utilização de combinações de palavras-chave nos campos “título” e “resumo”. Com o intuito de restringir a pesquisa e obter melhores resultados durante a busca, foram empregados operadores *booleanos* (Ex.: *AND*, *OR*, *NOT*) e operadores de truncamento (Ex.: \*, \$, ?).

Para a busca tecnológica através da base de dados do INPI, os campos “título” e “resumo” foram preenchidos utilizando a palavra-chave: cinza\* de casca\* de arroz e cada patente encontrada foi analisada.

No sistema *Orbit® Intelligence* foi utilizada a seguinte combinação de palavras-chave: *rice hull\* ash\* OR rice husk\* ash\* OR ash\* from rice hull\* OR ash\* from rice husk\**. O mapeamento tecnológico visou verificar as patentes que abordaram a CCA em todo o mundo, bem como permitir a identificação da relevância desse assunto em diversas áreas tecnológicas além de constatar os países que mais se destacaram na publicação de patentes sobre o assunto. Também foi realizada a leitura dos títulos e resumos, a fim de identificar quais patentes referiam-se à síntese de catalisadores utilizando CCA como fonte de silício. Ainda no sistema *Orbit® Intelligence*, foi empregada também uma busca utilizando a palavra-chave: *rice straw\* ash\**, a fim de verificar se em alguma patente encontrada o autor ou tradutor tenha utilizado a palavra *straw* no sentido de “palha” ou tenha confundido seu significado com as palavras *husk* ou *hull*.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da análise prospectiva foram divididos em duas partes (i) mapeamento científico e (ii) mapeamento tecnológico.

### 5.1 MAPEAMENTO CIENTÍFICO

A análise do cenário científico foi realizada com o intuito de identificar quais catalisadores têm utilizado a CCA em sua síntese, de qual forma esses catalisadores têm sido sintetizados, para qual finalidade eles têm sido aplicados e se a utilização da CCA possui resultados positivos, quanto à sua aplicação em catalisadores heterogêneos, resultando em catalisadores eficazes. Dessa forma, foi realizada a busca por trabalhos científicos no Portal de Periódicos Capes. Dentre os trabalhos encontrados, foram selecionados alguns estudos relevantes, dispostos na Tabela 5.

**Tabela 5.** Estudos relevantes utilizando CCA em catalisadores heterogêneos [11, 87-97].

Pesquisadores	Título do trabalho	Ano
Rawtani <i>et al.</i> [87]	Synthesis of ZSM-5 Zeolite Using Silica from Rice Husk Ash.	1989
Wang <i>et al.</i> [88]	Synthesis of zeolite ZSM-48 from rice husk ash.	1998
Fernandes [89]	Síntese de zeólitas e wollastonita à partir da cinza da casca do arroz	2006
Braga [90]	Preparação e caracterização de catalisadores baseados em pentóxido de nióbio e óxido de cobre (II) aplicados em reações de esterificação e transesterificação	2007
Ahmed & Adam [91]	Indium incorporated silica from rice husk and its catalytic activity	2007
Soares [11]	Síntese, caracterização e avaliação na obtenção de biodiesel de catalisadores de CaO e SnO <sub>2</sub> suportados em cinzas de casca de arroz	2009
Dey <i>et al.</i> [92]	A facile synthesis of ZSM-11 zeolite particles using rice husk ash as silica source	2012
Enzweiler <i>et al.</i> [93]	Cinzas de casca de arroz como fonte alternativa de silício para a síntese de zeólita beta	2013
Braga <i>et al.</i> [94]	Síntese da peneira molecular MCM-41 derivada da cinza da casca do arroz	2013
Silveira [95]	Aproveitamento das Cinzas da Casca de Arroz como Suporte Catalítico Heterogêneo na Síntese do Biodiesel por Reação de Hidroesterificação	2014
Zanoteli <i>et al.</i> [96]	Estudo de catalisadores de níquel suportados em cinza de casca de arroz na reforma de metano com dióxido de carbono visando a produção de hidrogênio e gás de síntese	2014
Silva [97]	Desenvolvimento de suportes para catalisadores a partir de casca de arroz	2015



O estudo de Rawtani *et al.* [87] em 1989 mostrou a zeólita ZSM-5 sendo sintetizada pela primeira vez utilizando sílica proveniente de cinza de casca de arroz. A síntese foi realizada em temperaturas que variaram de 125 a 200 °C com duração de 6 a 120 h. O produto em cada estágio foi caracterizado, sendo observado que a melhor ZSM-5 sintetizada apresentou as condições de 6 h e 175 °C.

Em 1998, Wang *et al.* [88] realizaram a síntese da zeólita ZSM-48, na qual foi preparada a partir de uma mistura reacional contendo uma fonte de sílica proveniente da CCA. Os autores puderam concluir que a zeólita ZSM-48 pode ser sintetizada, com alta cristalinidade. Já Fernandes [89] sintetizou as zeólitas A, comumente utilizada em detergentes, e ZSM-5, empregada na indústria petroquímica; ambas utilizando silicato comercial e silicato obtido a partir da CCA, a partir de lixiviação com hidróxido de sódio. Os resultados mostraram que não houve uma diferença significativa entre as amostras sintetizadas com o silicato comercial e as com silicato obtido da CCA.

Em 2007, Braga [90] preparou e caracterizou catalisadores de pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) suportado em CCA cristalina e amorfa, e de óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ) suportado em CCA amorfa. Estes materiais foram testados em reações de esterificação de ácido acético com álcoois, esterificação de ácido oleico com etanol e transesterificação de óleo de soja com etanol, a fim de observar suas atividades catalíticas. Os catalisadores contendo  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  suportados em CCA amorfa e cristalina mostraram-se eficientes na conversão de ácido oleico com etanol exibindo até 97% de conversão. Também foi identificada a viabilidade do uso do catalisador  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com CCA amorfa no processo de transesterificação de óleo de soja com etanol, por apresentar 100% na conversão do óleo de soja, utilizando razão molar de 1:10 (óleo de soja:etanol). O catalisador  $\text{CuO/CCA}$  também apresentou conversão total de óleo de soja na transesterificação, revelando o potencial catalítico desse sistema.

No estudo de Ahmed & Adam [91], o catalisador de índio suportado em cinza de casca de arroz foi sintetizado ( $\text{CCA-In}$ ) por incorporação direta de íons de índio sobre sílica de CCA em temperatura ambiente. A atividade catalítica do catalisador foi testada na benzilação de benzeno, concluindo que o material produzido mostrou uma elevada atividade e seletividade, com a vantagem da síntese ser facilmente realizada a temperatura ambiente a partir da CCA.

Soares [11] investigou a síntese e a caracterização de catalisadores de  $\text{CaO}$  e  $\text{SnO}_2$  impregnados em CCA e sua avaliação catalítica na reação de transesterificação do óleo de soja refinado e na esterificação do ácido oleico via rota metílica. Nesse caso, a CCA empregada no processo passou por lixiviação ácida para remoção de óxidos alcalinos, a fim de obter uma sílica pura. Dessa forma foram obtidos os seguintes catalisadores:  $\text{CCASn}$  e  $\text{CCACa}$ . Com isso, para fins de comparação, foram preparados os mesmos tipos de

catalisadores com a substituição de CCA lixiviada por sílica comercial, formando SiCa e SiSn. Os catalisadores preparados foram testados nas reações e os catalisadores contendo cálcio, de caráter básico, mostraram-se mais efetivos na transesterificação, enquanto os catalisadores contendo estanho, de caráter ácido, foram mais ativos na esterificação. O autor concluiu que a sílica comercial possui maior atividade catalítica que a CCA lixiviada, porém cabe ressaltar que esta diferença foi pequena. Desta forma, a cinza da casca de arroz apresentou-se como uma fonte promissora de sílica, podendo ser usada como suporte em catálise, visto que apresentou atividade comparável a sílica comercial.

Em 2012, no estudo de Dey *et al.* [92] as partículas da zeólita ZSM-11 foram preparadas através da extração de sílica proveniente de cinza de casca de arroz na presença de outros precursores à base de água. Esse procedimento experimental foi bem sucedido, confirmando a cristalização da ZSM-11. Já Enzweiler *et al.* [93] sintetizaram a zeólita  $\beta$  utilizando sílica amorfa, extraída de cinzas de casca de arroz, sendo aplicada na reação de desidratação do isopropanol para a produção de propeno verde. Os resultados mostraram a formação da estrutura zeolítica com excelentes propriedades catalíticas e a aplicação da zeólita  $\beta$  na desidratação do isopropanol possibilitou a produção de propeno com alta seletividade a baixas temperaturas. Assim, os autores propuseram o uso da CCA com grande potencial tecnológico e ambiental, pois permitiu que a reação fosse realizada em condições reacionais brandas, demandando menor custo energético.

Braga *et al.* [94] sintetizaram a peneira molecular mesoporosa do tipo MCM-41 utilizando a CCA como fonte de sílica, comparando a eficiência da sílica presente na CCA natural e outra tratada quimicamente com HCl, com uma MCM-41 sintetizada com sílica gel comercial. Os resultados dos materiais obtidos apresentaram propriedades semelhantes ao da MCM-41 sintetizada com a sílica comercial. Desse modo, concluiu-se que os catalisadores heterogêneos preparados podem ser aplicados em processos petroquímicos ou como suporte catalítico, e ainda como adsorvente.

Em 2014, Silveira [95] realizou o aproveitamento de CCA como suporte catalítico na impregnação da ferrita de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), para a síntese de biodiesel utilizando óleo de algodão, pelo método da hidroesterificação. Os catalisadores produzidos pelo autor utilizaram CCA como suporte catalítico proveniente de CA calcinada nas temperaturas de 500, 700 e 1000 °C. Analisando físico-quimicamente o biodiesel produzido, por índices de acidez e viscosidade, observou-se que estes estavam dentro dos limites permitidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), sendo que, o biodiesel sintetizado pelo catalisador a 500 °C obteve os menores índices de acidez e viscosidade em relação aos demais. Diante dos resultados expostos ao longo da pesquisa, o autor pode

concluir que a síntese de biodiesel proveniente do óleo de algodão através do método da reação de hidroesterificação, utilizando as cinzas das cascas de arroz impregnadas com a ferrita de níquel como catalisador heterogêneo, foi satisfatória, uma vez que a CCA constitui uma fonte promissora de sílica de baixo custo, que pode ser utilizada como suporte no preparo de catalisadores empregados na síntese de produtos de alto valor agregado, como o biodiesel.

Zanoteli *et al.* [96] utilizaram em seu trabalho a CCA como suporte na preparação de catalisadores de níquel pelo método de impregnação úmida. Esses materiais foram empregados na reação de reforma seca do metano para obtenção de gás de síntese. Os autores concluíram que os catalisadores de níquel suportados em CCA (NiCCA) mostraram-se ativos durante as reações a que foram submetidos.

Em 2015, Silva [97], a fim de obter sílica de elevada pureza a partir da casca de arroz, realizou tratamentos químicos e térmicos adequados para eliminar a matéria orgânica e as impurezas presentes neste resíduo. Ele utilizou essa sílica como suporte para o catalisador oxidocloreto de zircônia e os resultados apontaram que o catalisador suportado possui potencial suficiente para seu uso na produção de biodiesel.

Também existem relatados na literatura de outros estudos propondo o uso da CCA como fonte de silício na síntese da MCM-48 e da SBA-15, com o intuito de avaliar a utilização de CCA em catalisadores heterogêneos, para fins de aplicações industriais [98-101].

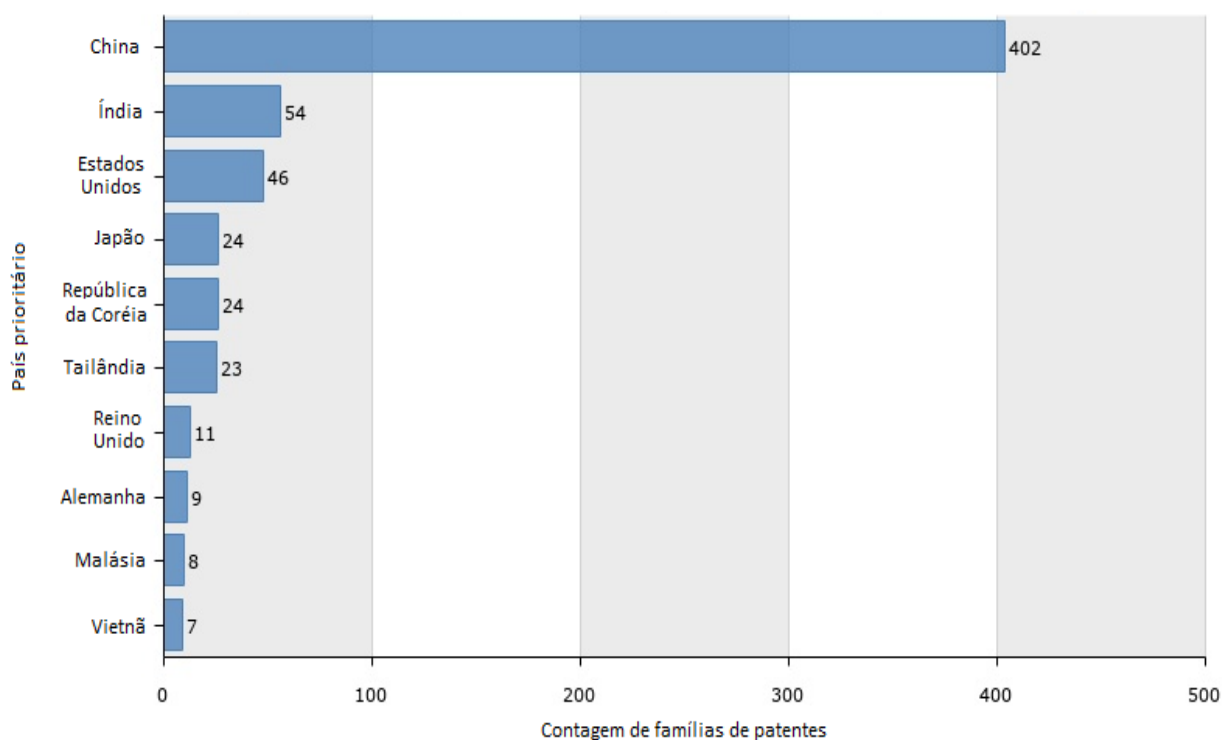
## 5.2 MAPEAMENTO TECNOLÓGICO

Para a busca realizada no *site* do INPI, utilizando a palavra-chave “*cinza\* de casca\* de arroz*”, foram recuperadas 34 patentes, com datas de depósito entre 1983 e 2015. Analisando as patentes encontradas, verificou-se que 20 delas foram depositadas pelo próprio inventor, 12 foram depositadas por empresas do setor privado e apenas 2 foram depositadas por universidades. Contudo, não foram encontradas patentes relacionadas ao uso de CCA em catalisadores, utilizando a metodologia descrita.

De acordo com a metodologia estabelecida para a busca realizada no sistema *Orbit® Intelligence*, utilizando a combinação de palavras-chave “*rice hull\* ash\* OR rice husk\* ash\* OR ash\* from rice hull\* OR ash\* from rice husk\**” foram recuperadas 640 famílias de patentes relacionadas à CCA. Realizando uma análise das famílias de patentes encontradas verificou-se que a maioria das patentes relacionadas a esse assunto foram publicadas na China e na Índia, como pode ser visto nas Figura 3 e Figura 4.



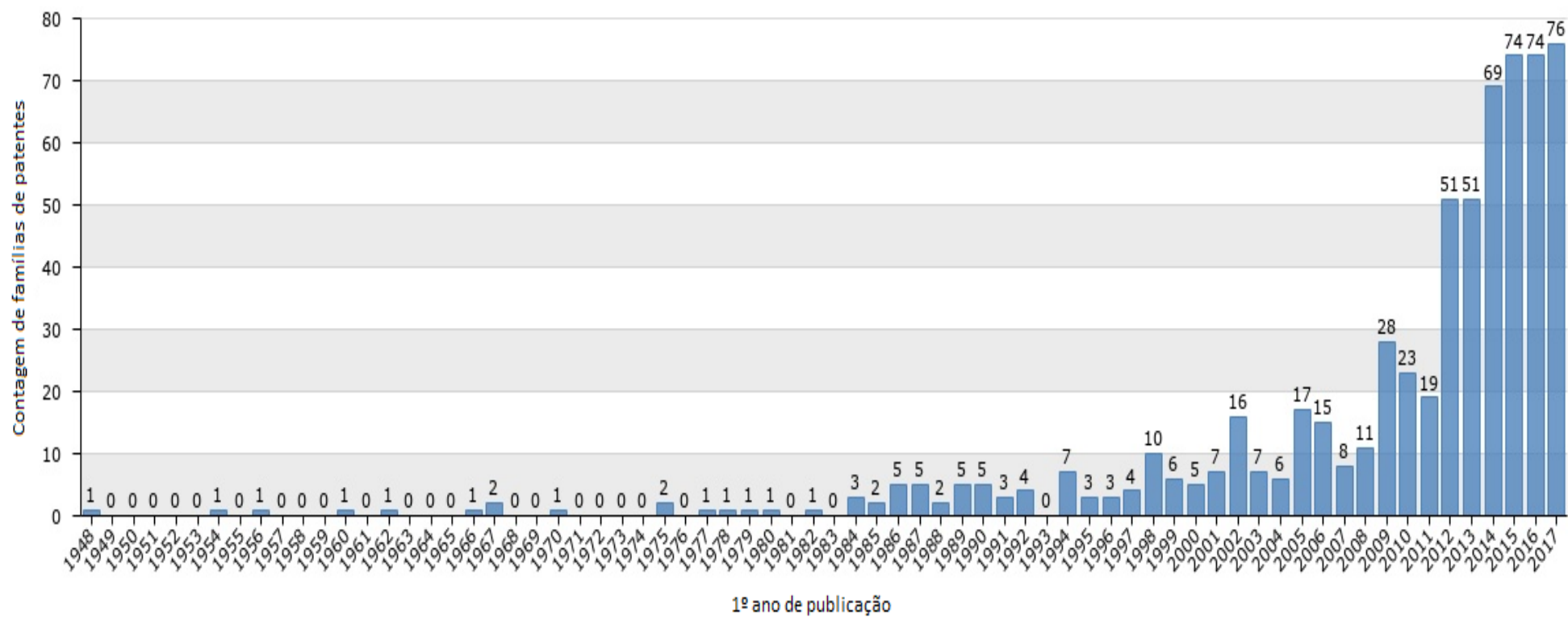
**Figura 3.** Países que possuem patentes relacionadas à CCA no mundo - distribuição das famílias de patentes pelo país de 1º depósito. \*indicação da escala: número de famílias de patentes depositadas. Adaptado de [17].



**Figura 4.** Dez primeiros países que mais possuem patentes depositadas relacionadas à CCA - distribuição das famílias de patentes pelo país de 1º depósito. Adaptado de [17].

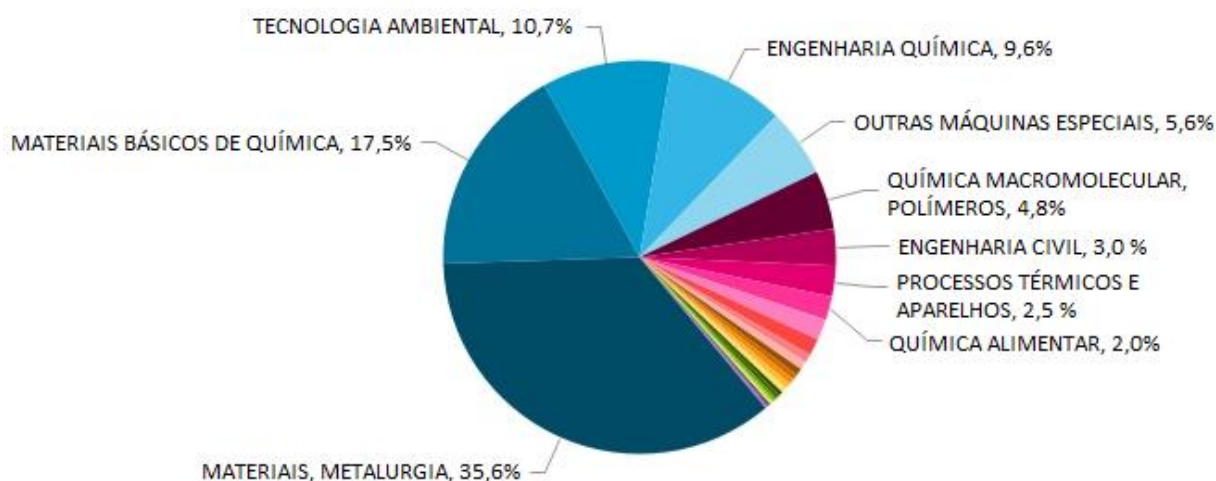
Dessa forma, é possível perceber que a maioria dos esforços empregados em tecnologias relacionadas à CCA, em diversas áreas, estão concentrados principalmente nestes países, o que está diretamente relacionado aos dados do IGC (Figura 1), onde destacam-se a China e a Índia como as maiores produtoras de arroz no mundo [19].

Também foram observadas todas as patentes recuperadas para essa busca (640 documentos), e na Figura 5, verifica-se que a primeira publicação de patente relacionada à CCA foi em 1948, porém que não houve muitas publicações em 40 anos que sucedem essa data. Só a partir dos anos 90 é que se percebe um aumento no número de patentes sendo publicadas, com destaque para o ano de 2017 com a maior quantidade de patentes depositadas sobre o assunto até o momento, indicando que a CCA está em constante estudo nos dias atuais e que trata-se de uma tecnologia emergente, podendo haver um número menor de depósito de patentes nos próximos anos.



**Figura 5.** Famílias de patentes relacionadas à cinza de casca de arroz, depositadas entre os anos de 1948 a 2017. Adaptado de [17].

Os pedidos de patentes publicados são classificados de acordo com a área tecnológica a que pertencem conforme a Classificação Internacional de Patentes (IPC) e a Classificação Cooperativa de Patentes (CPC) [16,105]. Na Figura 6 é possível identificar em quais principais áreas tecnológicas encontram-se as patentes referentes à CCA, visto que tem sido estudada em diversas aplicações em todo o mundo, especialmente devido a elevada concentração de sílica em sua composição.



**Figura 6.** Famílias de patentes relacionadas à CCA, por domínio tecnológico. Adaptado de [17].

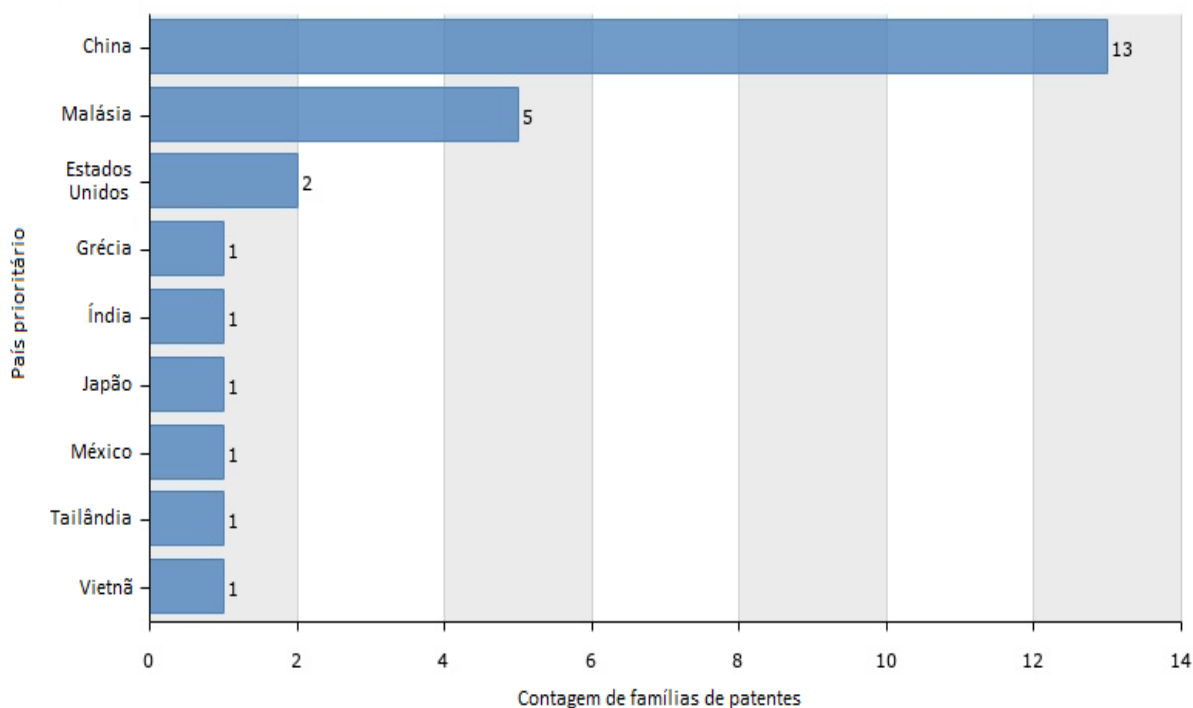
Dentro das classificações, as áreas tecnológicas estão divididas em classes e dentre elas se encontra a Seção C, onde são classificadas as patentes que tratam sobre química e metalurgia [105]. Dessa forma, a análise da Figura 6 mostra que a área tecnológica mais expressiva onde se encontram as patentes relacionadas à CCA é a de materiais e metalurgia (35,6%), seguida pela área de materiais básicos de química (17,5%) e tecnologia ambiental (10,7%). Tais informações tecnológicas corroboram com as diferentes áreas científicas, as quais a CCA têm sido estudadas.

Após realizar uma análise mais detalhada das 640 famílias de patentes encontradas, com o objetivo de identificar as patentes que tratam sobre catalisadores utilizando a cinza de casca de arroz como fonte de silício em sua síntese, verificou-se 26 famílias de patentes. Estas patentes foram dispostas na Tabela 6, e a Figura 7 mostra a distribuição das famílias de patentes pelo país de 1º depósito.

**Tabela 6.** Patentes relacionadas a catalisadores que utilizam CCA em sua síntese. Adaptado de [17].

<b>Título</b>	<b>Número</b>	<b>Depositante</b>
Method for preparing mesoporous silica material	CN101973554	Kunming University Of Science & Technology
Method for preparing X-type molecular sieve with rice husks serving as silicon source	CN103420394	Shandong University Of Technology
Method for preparing hexagonal phase MCM-41 mesoporous molecular sieve from rice hull as silicon source	CN103848435	Shandong University Of Technology
Method for preparing spherical molecular sieve from rice hulls as silicon sources	CN103864090	Shandong University Of Technology
New process for preparing mordenite molecular sieve by adopting rice husk as silicon source	CN103991881	Shandong University Of Technology
New method for synthesizing multilayer high specific surface area SBA-15 mesoporous molecular sieve	CN104909383	Shandong University Of Technology
Method for preparing mordenite molecular sieve by using rice hull as silicon source	CN103991880	Shandong University Of Technology
New method for preparing ZSM-5 microporous molecular sieve with high calcium ion exchange capacity	CN104909385	Shandong University Of Technology
Preparation method of super-hydrophobic nanoscale white carbon black membrane and super-hydrophobic nanoscale white carbon black powder	CN102583403	Shandong University Of Technology
Rice hull ash based porous material and preparation method thereof	CN103159428	Wuhan University Of Science & Technology
Method for synthesizing P zeolite molecular sieve from rice husk	CN106379913	Cao Rui
Preparation method for preparing biodiesel catalyst	CN104525175	Tianjin University
Preparation method of high-activity and reduction-free iron-based catalyst	CN105688961	Shenyang University Of Chemical Technology
Synthesis of zeolite y from rice husk ash	MY115131	-
Synthesis Of Zeolite NaA(4a) from Cereal Waste	MY132901	University Malaysia Technology
MCM-41 from rice husk	MY139224	University Malaysia Technology
Zeolite X and zeolite Y from rice husk	MY142264	University Malaysia Technology
Microporous titanasilicate preparation and method thereof	MY152861	University Malaysia Technology
Catalyst for electrochemical dechlorination of hydrocarbons	US9079161	King Fahd University Of Petroleum & Minerals
ZSM-5 made from siliceous ash	US6368571	CHK Group, Inc.
Molecular sieve type zeolite	JP60191018	Kogyo Gijutsuin
A new process for the conversion of waste plastics to petroleum fuels using chemically modified rice husk derived silica catalyst	IN2014CH04257	Thiagarajar College Of Engineering
Process synthesis of mesoporous silica SBA-15 from rice husk ash and products derived from this process	TH74142	-
Process for obtaining zeolite ZSM-5 from rice husk.	MX2008003003	Universidad Nacional Autonoma De Mexico
Process of producing zeolites from rice husk ash (RHA)	GR1008134	-
Methodology of the nano-zeolit X - phase materials from tro tank and metakaolin	VN51541	-



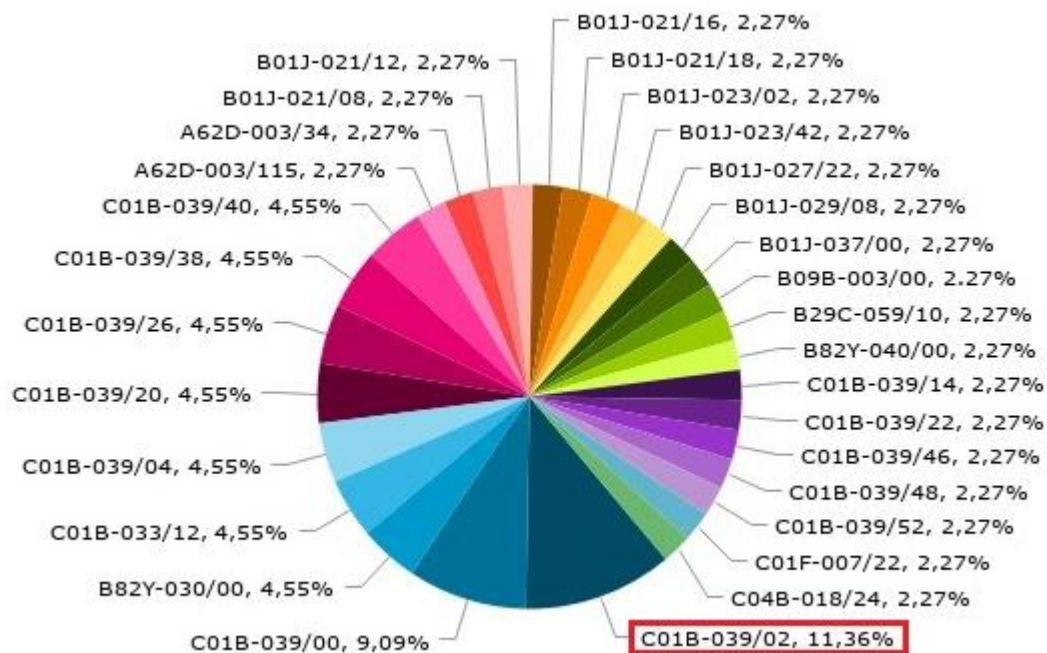


**Figura 7.** Distribuição das famílias de patentes pelo país de 1º depósito. Adaptado de [17].

Foi possível verificar que a China continuou como país com mais depósitos, confirmando mais uma vez sua expressividade nessa área. Os principais depositantes foram principalmente universidades, com destaque para a Universidade de Tecnologia de Shandong, localizada na China, que possui a maioria dos depósitos deste país.

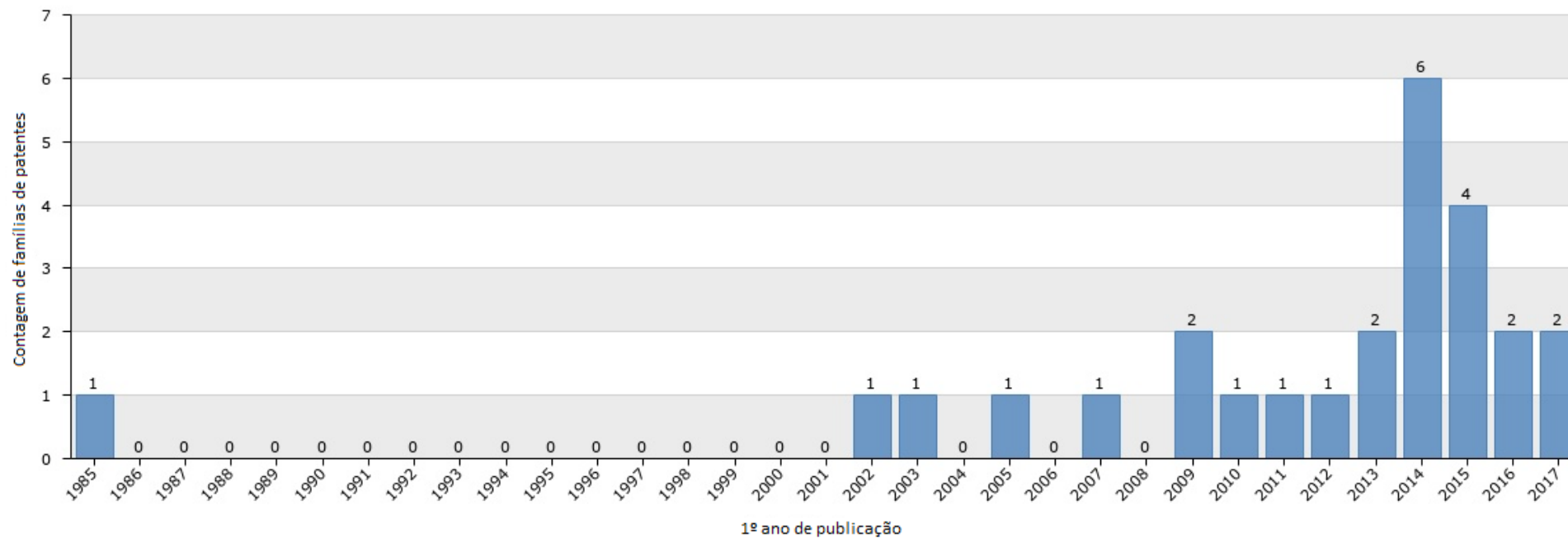
Nota-se também, que a maioria das patentes refere-se à zeólitas. Isso confirma a aplicabilidade industrial que esse catalisador possui, principalmente na indústria petroquímica, devido ao fato de possuírem uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, alta área superficial, tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas utilizadas na indústria, contribuindo assim, com o maior rendimento e seletividade nas reações de produção de gasolina, gás liquefeito e demais produtos, obtidos através do craqueamento em leito fluidizado [106,107].

Outra análise interessante pode ser observada em relação à classificação em que essas patentes estão inseridas de acordo com o IPC. Avaliando a Figura 8, percebe-se que o código mais utilizado para classificação das famílias de patentes recuperadas para essa busca é o C01B-039/02 (11,36%). Esse código, de acordo com o IPC [105], é designado para “Zeólitos de aluminosilicato cristalino; Compostos isomorfos dos mesmos; Preparação direta dos mesmos; Preparação dos mesmos partindo de uma mistura reacional contendo um zeólito cristalino de outro tipo ou de reagentes pré-formados: Pós-tratamento dos mesmos”, confirmando que o principal assunto tratado nas patentes recuperadas é sobre zeólitas.



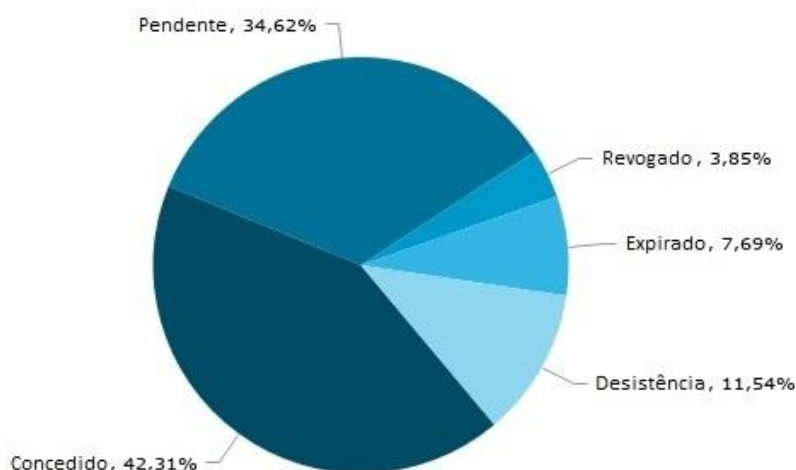
**Figura 8.** Famílias de patentes por códigos IPC. Adaptado de [17].

Na Figura 9 pode-se observar que a maioria das patentes nessa área foi publicada a partir do ano de 2002, com destaque para os anos de 2014 (6 patentes) e 2015 (4 patentes), com o maior número de publicações até o momento, indicando que a produção, voltada para o setor industrial, de catalisadores heterogêneos utilizando a CCA como fonte de silício, pode ser considerada recente.



**Figura 9.** Famílias de patentes relacionadas à utilização de CCA em catalisadores heterogêneos, depositadas entre 1985 e 2017. Adaptado de [17].

Os resultados para as 26 famílias de patentes encontradas, que tratam sobre catalisadores utilizando a CCA, também foram analisados com relação ao seu *status* legal atual. A Figura 10 mostra que a maioria destes documentos foram concedidos, porém existe também uma quantidade significativa que ainda está pendente.



**Figura 10.** Famílias de patentes por *status* legal. Adaptado de [17].

Por fim, utilizando a palavra-chave “*rice straw\* ash\**”, no sistema *Orbit® Intelligence*, com o intuito de verificar se a expressão foi utilizada erroneamente pelo autor ou tradutor, foram encontradas 78 famílias de patentes. Alguns desses documentos recuperados indicaram que a expressão foi utilizada no sentido de “*rice husk\* ash\**” ou “*rice hull\* ash\**”, porém a quantidade desses casos não foi expressiva. Contudo, utilizando essa metodologia de busca, não foram encontradas patentes que relataram a síntese de catalisadores utilizando CCA.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com a metodologia de prospecção estabelecida neste trabalho, por meio de buscas por trabalhos científicos no Portal de Periódicos Capes e também por famílias de patentes utilizando o sistema *Orbit® Intelligence* e o *site* do INPI, as informações levantadas permitiram verificar a relevância da aplicação da cinza de casca de arroz em diversas áreas tecnológicas e principalmente como fonte de silício para a síntese de catalisadores heterogêneos ou para uso como suporte catalítico, além de identificar as tendências tecnológicas sobre o assunto.

O levantamento científico revelou que a utilização da CCA em catalisadores pode ter começado a ser experimentada e relatada em estudos científicos por volta de 1989 com a síntese da zeólita ZSM-5, mostrada no estudo de Rawtani *et al.* A partir de então, vários outros catalisadores foram sintetizados utilizando a CCA como fonte de silício, contudo, dentre os catalisadores estudados notou-se que as zeólitas se destacam, com a maioria dos estudos relatando sua síntese a partir da CCA.

Durante o mapeamento tecnológico buscou-se analisar a relevância da CCA em diversas áreas tecnológicas e principalmente em aplicações envolvendo a síntese de catalisadores. De acordo com a metodologia estabelecida para a busca no *site* do INPI foram recuperadas 34 patentes que abordavam a utilização da CCA em diversas aplicações. Dentre essas não foi encontrada nenhuma relacionada ao uso de CCA em catalisadores.

Utilizando o sistema *Orbit® Intelligence* foram recuperadas 640 famílias de patentes relacionadas à CCA e verificou-se que a China e a Índia possuem o maior número de patentes depositadas sobre o assunto, com 402 e 54 famílias de patentes cada uma, respectivamente. A grande diferença na quantidade de proteções entre a China e o restante dos países pode ser explicada pelo destaque deste país como o maior produtor de arroz no mundo, adotando assim, medidas para a reutilização dos resíduos gerados durante o beneficiamento deste grão, como a utilização da CCA para fins tecnológicos. Outra explicação para o fato da China possuir mais depósitos de patentes nesse setor, está relacionada aos requisitos de patenteabilidade adotados por esse país, que permitem uma maior amplitude de proteção, em relação à outros países.

Verificou-se também que o ano de 2017 foi o ano com maior número de publicações em relação a anos anteriores, revelando que os estudos sobre CCA têm recebido destaque nos dias atuais, indicando que trata-se de uma tecnologia emergente, podendo haver um número menor de depósito de patentes nos próximos anos.

Em uma análise mais detalhada das 640 famílias de patentes encontradas verificou-se que 26 destas tratavam sobre a utilização de CCA em catalisadores. Novamente, a China se destacou com o maior número de patentes depositadas, confirmando sua expressividade nessa área. Nota-se também, que a maioria dos depositantes dessas patentes foram universidades. E assim como no mapeamento científico, observou-se também que a maioria das patentes depositadas referia-se a zeólitas, confirmando a aplicabilidade industrial que este catalisador possui atualmente.

Por fim, devido à elevada quantidade de sílica em sua composição, a CCA se mostrou especialmente útil em diversas aplicações como a produção de concreto e argamassas, a utilização como adsorvente, a produção de células fotovoltaicas e componentes eletrônicos, reforço de polímeros e ainda, como fonte de silício para a catálise. Dessa forma tem-se a oportunidade de utilizar esse rejeito evitando assim seu descarte de forma inadequada no meio ambiente.

## 7 PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

É importante revelar que a adoção da metodologia descrita não recupera as patentes referentes à utilização de CCA em catalisadores em sua totalidade, devido principalmente à escrita adotada pelos autores das patentes e a combinação de palavras-chave utilizada na busca dessas patentes.

Dessa forma, sugere-se que sejam feitas buscas mais detalhadas, como por exemplo, utilizando o nome do catalisador combinado com a palavra “arroz” (ou sua tradução em inglês) na presença do operador *booleano* “AND” (Exemplo: “ZSM AND *Rice*”). Assim, tem-se a oportunidade de recuperar resultados em que os autores não utilizaram a expressão “cinza de casca de arroz”, mas indicaram que o catalisador foi sintetizado utilizando resíduos do beneficiamento do arroz, por exemplo.

Outro estudo interessante a ser fazer seria uma avaliação da maturidade tecnológica da CCA aplicada em catalisadores. Essa avaliação permite a tomada de decisões mais concretas relativas à aquisição de soluções tecnológicas e à melhoria de processos industriais.

## 8 REFERÊNCIAS

1. MORAES, C. A. M.; FERNANDES, I. J.; CALHEIRO, D.; KIELING, A. G.; BREHM, F. A.; RIGON, M. R.; BERWANGER, J. A.; SCHNEIDER, I. A. H.; OSORIO, E. Review of the rice production cycle: By-products and the main applications focusing on rice husk combustion and ash recycling. *Waste Management & Research*, Vol. 32(11) 1034–1048, 2014.
2. PANDEY, S.; BYERLEE, D.; DAWE, D.; et al. Rice in the global economy: strategic research and policy issues for food security. Los Baños (Philippines): International Rice Research Institute – IRRI, 2010.
3. EMBRAPA – Embrapa Clima Temperado - Cultivo do Arroz Irrigado no Brasil. 2005. Disponível em: <<https://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/>>. Acesso em: 13 de junho de 2017.
4. FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations (Trade and Markets Division), 2012. Disponível em: <<http://www.fao.org/home/en/>>. Acesso em: 13 de junho de 2017.
5. KHALIL, R. Impact of the surface chemistry of rice hull ash on the properties of its composites with polypropylene. PhD em Engenharia Química, RMIT University, Melbourne, Australia, 2008.
6. FERRO, W. P.; SILVA, L. G. A.; WIEBECK, H. Uso da cinza da casca de arroz como carga em matrizes de poliamida 6 e poliamida 6.6. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, p. 240–243, 2007.
7. POUEY, M. T. F. Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2006.
8. CALHEIRO, D. Influência do uso de aditivos na moagem de cinzas de casca de arroz para sua adequação como coproduto. Dissertação de mestrado (Engenharia Civil), Universidade do Vale do Rio dos Sinos, RS, Brasil, 2011.
9. FOLETTO, L. F.; HOFFMANN, R.; HOFFMANN, R. S.; et al. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. *Química Nova* 28: 1055–1060. 2005.
10. COSTA, P. P. K. G. Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel. 26 p. (Documentos/Embrapa Agroenergia, ISSN 2177-4439; 07). Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2011.
11. SOARES, A. B. Síntese, caracterização e avaliação na obtenção de biodiesel de catalisadores de CaO e SnO<sub>2</sub> suportados em cinzas de casca de arroz. 143 p. Tese (Doutorado em Ciências Naturais) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, 2009.
12. TEIXEIRA, LUCIENE P. Prospecção tecnológica: importância, métodos e experiências da Embrapa Cerrados. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2013. 34p. (Documentos/Embrapa Cerrados, ISSN 1517-5111, ISSN online 2176-5081; 317).
13. ANTUNES, A. M. S. Metodologia do estudo da trajetória de patenteamento da indústria de elastômeros através da elaboração de uma base de dados (1970-2000). Workshop brasileiro de inteligência competitiva e gestão do conhecimento, 3. São Paulo, 2002.



14. KUPFER, D.; TIGRE, P. B. Prospecção tecnológica. In: CARUSO, L. A.; TIGRE, P. BASTOS (Coord.). Modelo SENAI de prospecção: documento Metodológico. Montevideo: CINTERFOR/OIT, 2004. 77p. (Papeles de la Oficina Técnica, 14).
15. SANTOS M. M.; COELHO G. M.; SANTOS D. M.; FELLOWS L. Prospecção de tecnologias de futuro: métodos, técnicas e abordagens. Parcerias estratégicas - número 19 - dezembro/2004.
16. INPI, Instituto Nacional de Propriedade Industrial. Busca por Patentes. Brasil, 2016. Disponível em: <<http://www.inpi.gov.br/menu-servicos/informacao/busca-de-patentes>>. Acesso em: 8 de Abril de 2017.
17. QUESTEL. Orbit Intelligence. Disponível em: <<https://www.questel.com/software/ipbi/orbit-intelligence/>>. Acesso em: 16 de setembro de 2017.
18. ROSA, M. F.; SOUZA FILHO, M S. M.; FIGUEIREDO, M. C. B.; MORAIS, J. P. S.; SANTAELLA, S.T., LEITÃO, R.C. Valorização de Resíduos da Agroindústria. II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais – II SIGERA. Foz do Iguaçu: Volume I – Palestras, 2011, p. 98-105.
19. IGC, International Grains Council. Five-year global supply and demand projections. Canada Square, Canary Wharf, London E14 5AE, England. Dec, 2016.
20. CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira de grãos, v. 4, Safra 2016/17 - Sétimo levantamento, p. 1-160, ISSN 2318-6852. Brasília, abril 2017.
21. LORENZETT, DANIEL B.; NEUHAUS, MAURICIO; SCHWAB, NATALIA T. Gestão de resíduos e a indústria de beneficiamento de arroz. Revista Gestão Industrial, ISSN 1808-0448 / v. 08, n. 01: p. 219-232. Paraná, 2012.
22. LEISTRITZ, F. L.; HODUR, N. M.; SENECHAL, D. M.; STOWERS, M. D.; MCCALLA, D.; SAFFRON, C. M. Biorefineries Using Agricultural Residue Feedstock in the Great Plains. AAE 07001. Department of Agribusiness and Applied Economics, Agricultural Experiment Station, North Dakota State University Fargo, ND 58105-5636, 2007. 15p.
23. XINYU LIU; XIAODONG CHEN; LIU YANG; HONGZHUO CHEN; YUMEI TIAN; ZICHEN WANG. A review on recent advances in the comprehensive application of rice husk ash. Res Chem Intermed: 2016, 42:893–913.
24. MEHTA, P. K. Rice Husk Ash: A Unique Supplementary Cementing Material. Advances in Concrete Technology, Ottawa: Canmet, p. 407-431, 1992.
25. TASHIMA, M. M.; SOUSA, L. C.; AKASAKI, J. L.; SILVA, J. E.; MELGES J. L. P.; BERNABEU, J. J. P. Reaproveitamento da Cinza de Casca de Arroz na Construção Civil. HOLOS Environment, v.11 n.1, P. 81, 2011.
26. TASHIMA, M. M. Cinza de Casca de Arroz altamente reativa: método de produção, caracterização físico-química e comportamento em matrizes de cimento Portland. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), UNESP. Ilha Solteira, SP, 2006.
27. GAVA, G. P. Estudo comparativo de diferentes metodologias para avaliação da atividade pozolânica. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), UFSC. Florianópolis, SC, 1999.
28. MARTÍNEZ, J. D.; VÁSQUEZ, T. G.; JUNKES, J. A.; HOTZA, D. Caracterização de cinza obtida por combustão de casca de arroz em reator de leito fluidizado. Quim. Nova, Vol. 32, No. 5, 1110-1114, 2009.

29. ZHANG, M. H.; LASTRA, R.; MALHOTRA, V. M. Rice-husk ash paste and concrete: Some aspects of hydration and the microstructure of the interfacial zone between the aggregate and paste. *Cement and Concrete Research* v. 26, p. 963–977, 1996.
30. VAYGHAN, A. G.; KHALOO, A. R.; RAJABIPOUR, F. The effects of a hydrochloric acid pre-treatment on the physicochemical properties and pozzolanic performance of rice husk ash. *Cement and Concrete Composite* v. 39, p. 131–140, 2013.
31. DAFICO, D. A. Estudo da dosagem do concreto de alto desempenho utilizando pozolanas provenientes da casca de arroz. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). UFSC, Florianópolis, 2001, 191 p.
32. FERREIRA, M. J. Obtenção de silicato de sódio por lixívia alcalina a partir da cinza da casca de arroz para uso como defloculante. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.
33. DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Reciclagem de Resíduos Agroindustriais: Cinza de Casca de Arroz como Fonte Alternativa de Sílica. *Cerâmica Industrial*, 10 (2) Março/Abril, 2005.
34. FERNANDES, A. A.; FRAJNDLICH, E. U.; RIELLA, H. G. Obtenção de wolastonita à partir da cinza da casca do arroz. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Foz do Iguaçu, PR, 2006.
35. MEHTA, P. K.; PITT, N. Energy and industrial materials from crop residues. *Resource Recovery and Conservation*, v. 2, n. 1, p. 23-28, 1976.
36. GUEDERT, L. O. Estudo da viabilidade técnica e econômica do aproveitamento da cinza de casca do arroz como material pozolânico. 1989. 147 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1989.
37. SANTOS, S. Estudo da viabilidade de utilização de cinza de casca de arroz residual em argamassas e concretos. 1997. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.
38. BUI, D. D.; HU, J.; STROEVEN, P. Particle size effect on the strength of rice husk ash blended gap-graded Portland cement concrete. *Cement and Concrete Composites*, v.27, p.357-366, 2005.
39. NAIR, D. G.; JAGADISH, K. S.; FRAAIJ, A. Reactive pozzolanas from rice husk ash: an alternative to cement for rural housing. *Cement and Concrete Research*, v.36, p.1062-1071, 2006.
40. GANESAN, K.; RAJAGOPAL, K.; THANGAVEL, K. Rice husk ash blended cement: Assessment of optimal level of replacement for strength and permeability properties of concrete. *Construction and Building Materials*, v.22, p.1675-1683, 2008.
41. RAMEZANIANPOUR, A. A.; MAHDIKHANI, M.; AHMADIBENI, GH. The effect of rice husk ash on mechanical properties and durability of sustainable concretes. *International Journal of Civil Engineering*, v.7, p.83-91, 2009.
42. KIELING, A.; CAETANO, M. O.; KULAKOSWIKI, M. P.; KAZMIERCZAK, C. S. Influência da adição de cinza de casca de arroz na aderência de argamassas de revestimento. *Ensaio Tecnológicos*, v.5, p.157-170, 2009.
43. RASHID, M. H.; MOLLA, M. K. A.; AHMED, T. U. Mortar incorporating rice husk ash: strength and porosity. *European Journal of Scientific Research*, v.40, p.471-477, 2010.

44. ZERBINO, R.; GIACCIO, G.; ISAIA, G. C. Concrete incorporating rice husk ash without processing. *Construction & Building Materials*, v.25, p.371-378, 2011.
45. EDEH, J. E., ONCHE, OSINUBI, K. J. Rice husk ash stabilization of reclaimed asphalt pavement using cement as additive. *State Of The Art and Practice in Geotechnical Engineering* pp. 3863-3872, 2012.
46. PIRES, G.M.; SPECHT, L.P.; PINHEIRO, R.J.B.P.; PEREIRA, D.S.; RENZ, E.M. Comportamento mecânico de material fresado após processo de estabilização granulométrica e química por meio da incorporação de cimento e cinza de casca de arroz moída. *Revista Matéria*, v.21, n.2, pp. 365 – 384, 2016.
47. TIBONI, R. A utilização da cinza da casca de arroz de termelétrica como componente de aglomerante de compósitos à base de cimento Portland. *Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade de São Paulo, São Carlos*, 1989.
48. ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12653: Materiais Pozolânicos – Especificação. Brasil, 1992.
49. JUNIOR, L. R. P.; SANTOS, S.; DAFICO, D. A. Utilização de Resíduos na Construção Habitacional - Cinza da casca de arroz. *Coletânea Habitare - vol. 4*.
50. BOETENG, A. A.; SKEET, D. A. Inceneration of rice hull for use as a cementitious material: the Guyana experience. *Cement and Concret Research*, v. 20, p. 795-802, 1990.
51. PAYÁ, J. *et al.* Determination of amorphous sílica in rice husk ash by a rapid analytical method. *Cement and Concrete Research*. Vol. 31, p.227-231, 2001.
52. SUGITA, S.; SHOYA, M.; TOKUDA, H. Evaluation of pozzolanic activity of rice husk ash. *Proceedings Fourth International Conference*, p.495-512. Istambul – Turkey, 1992.
53. TASHIMA, M. M.; FIORITI, C. F.; AKASAKI, J. L.; BERNABEU, J. P.; SOUSA, L. C.; MELGES J. L. P. Cinza de casca de arroz (CCA) altamente reativa: método de produção e atividade pozzolânica. *Ambiente Construído*, v. 12, n. 2, p. 151-163. Porto Alegre, 2012.
54. SRIVASTAVA, V.C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. *Journal of Hazardous Materials*, v. 134, p. 257–267, 2006.
55. LAKSHMI, U. R.; SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; *et al.* Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. *Journal of Environmental Management* 90(2): 710–720, 2009.
56. MANE, V.; MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V. C. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash. *Journal of Environmental Management* 84: 390–400, 2007.
57. SAHA, J.C.; DIKSHIT, K.; BANDYOPADHYAY, M. Comparative studies for selection of technologies for arsenic removal from drinking water. Em: *BUET-UNU international workshop on technologies for arsenic removal from drinking water*, Dhaka, Bangladesh, 5–7 May 2001, p.76–84.
58. GUELFI, L. R.; SCHEER, A. P. Estudo de Adsorção Para Purificação e Separação de Misturas na Indústria Petrolífera. *Universidade Federal do Paraná, Curitiba – PR*, 2007. Disponível em: <[http://www.anp.gov.br/CapitalHumano/Arquivos/PRH24/Luciano-Guelfi\\_PRH24\\_UFPR\\_G.pdf](http://www.anp.gov.br/CapitalHumano/Arquivos/PRH24/Luciano-Guelfi_PRH24_UFPR_G.pdf)>. Acesso em: 13 de junho de 2017.

59. SCHEER, A. P. Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP. Campinas, 2002.
60. CARDOSO, N. F. Adsorção de corantes têxteis utilizando biossorventes alternativos. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, Brasil, 2012.
61. BHATTACHARYA, A. K.; MANDAL, S. N.; DAS, S. K. Adsorption of Zn(II) from aqueous solution by using different adsorbents. *Chemical Engineering Journal* 123: 43–51, 2006.
62. WANG L.; LIN C. Adsorption of chromium (III) ion from aqueous solution using rice hull ash. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers* v.39, p. 367–373, 2008.
63. NAIYA, T. K.; BHATTACHARYA, A. K.; SAILENDRANATH, M. S. *et al.* The sorption of Lead(II) ions on rice husk ash. *Journal of Hazardous Materials* 163: 1254–1264, 2009.
64. VLAEV, L.; PETKOV, P.; DIMITROV, A.; GENIEVA, S. Cleanup of water polluted with crude oil or diesel fuel using rice husks ash. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 42, p. 957–964, 2011.
65. MANIQUE, M. C.; FACCINI, C. S.; ONOREVOLI, B.; BENVENUTTI, E. V.; CARAMÃO, E. B. Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil. *Fuel*, v.92, p. 56–61, 2012.
66. KENES, K.; YERDOS, O.; ZULKHAIR, M.; YERLAN, D. Study on the effectiveness of thermally treated rice husks for petroleum adsorption. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 358, p. 2964–2969, 2012.
67. RODRÍGUEZ, Y. M.; SALINAS, L. P.; RÍOS, C. A.; VARGAS, L. Y. Adsorbentes a base de cascarilla de arroz en la retención de cromo de efluentes de la industria de curtiembres. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial* Vol 10 No. 1 (146 - 156), 2012.
68. ADAMA, F.; APPATURIA, J. N.; KHANAMB, Z.; THANKAPPANC, R.; NAWIA, M. A. Utilization of tin and titanium incorporated rice husk silica nanocomposite as photocatalyst and adsorbent for the removal of methylene blue in aqueous médium. *Applied Surface Science*, v. 264, p. 718– 726, 2013.
69. BERWANGER, J. A.; SANTOS, E. C. A.; MORAES, C. A. M.; MIRANDA, L. A. S. Caracterização e utilização de cinza de casca de arroz como adsorvente alternativo para remoção de btex em efluente industrial, através do uso de um sistema de filtração com pressão positiva. 5º Fórum Internacional de Resíduos Sólidos, São Leopoldo, RS, 2014.
70. SUN, L.; GONG, K. Silicon-based materials from rice husks and their applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 40, p. 5861–5877, 2001.
71. COSTA, H. M.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R.; *et al.* Cinética de vulcanização de composições de borracha natural com incorporação de cinza de casca de arroz. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.13, p. 102–106, 2003.
72. ALFARO, E. F.; DIAS, D. B.; SILVA, L. G. A. The study of ionizing radiation effects on polypropylene and rice husk ash composite. *Radiation Physics and Chemistry*, v.84, p. 163–165, 2013.
73. CHAUDHARY, D. S.; JOLLANDS, M. C.; CSER, F. Recycling rice husk ash: A filler material for polymeric composites? *Advances in Polymer Technology*, v. 23, p. 147–155, 2004.

74. RODRIGUES, F. A.; OLIVEIRA, L. A.; KORNDÖRFER, A. P.; KORNDÖRFER, G. H. Silício: um elemento benéfico e importante para as plantas. Informações Agronômicas Nº 134. International Plant Nutrition Institute, Brasil, 2011.
75. REIS, M. A.; ARF, O.; SILVA, M. G.; SÁ, M. E.; BUZETTI, S. Aplicação de silício em arroz de terras altas irrigado por aspersão. Acta Sci. Agron. Maringá, v.30, n.1, p.37-43, 2008.
76. DONEGÁ, M. A.; VOLK, L. B. S.; NOLLA, A.; GAVIOLLI, T. O. Atributos químicos do solo e crescimento inicial de plantas de milho em latossolo arenoso com adição de cinza de casca de arroz. Revista de Agricultura v.86, n.3, p. 192 - 199, 2011.
77. UEDA, T.; KUNIMITSU, Y.; SHINOBI, Y. Potencial conflicts for reuse of rice husk in Thailand. Paddy Water Environ, v.5, p. 123-129, 2007.
78. SANDRINI, W. C. Alterações químicas e microbiológicas do solo decorrentes da adição de cinza de casca de arroz. Dissertação (Mestrado em Agronomia), Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, 2010.
79. CASTELLANOS, C. I. S.; ROSA, M. P.; DEUNER, C.; BOHN, A.; BARROS, A. C. S. A.; MENEGHELLO, G. E. Aplicação ao solo de cinza de casca de arroz como fonte de silício: efeito na qualidade de sementes de trigo produzidas sob stresse salino. Revista de Ciências Agrárias, 39(1): 95-104, 2016.
80. LIMA, P. H.; FONTANETTI, A.; SOARES, M. R.; KORNDÖRFER, G. H.; AUN N. J. Resíduos Orgânicos Agroindustriais como Fonte de Si para a Cultura do Milho. XXIX Congresso Nacional De Milho E Sorgo. Águas de Lindóia, 2012.
81. OLIVEIRA, S. Silício oriundo da cinza de casca de arroz carbonizada como promotor do rendimento e da qualidade fisiológica de sementes de soja. Dissertação (Mestrado em Ciências), Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, 2013.
82. CHU, E. Y.; DUARTE, M. L. R.; TREMACOLDI, C. R. Uso da casca de arroz carbonizada como substrato para micorrização de mudas de três cultivares de pimenteira-do-reino. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 66, Embrapa Amazônia Oriental. Belém, Pará, 2007.
83. SANTOS, C. H. C. Uso da cinza de casca de arroz na agricultura. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS. Santo Antônio de Patrulha, RS, 2011.
84. LARBI, K. K.; BARATI, M.; MCLEAN, A. Reduction behaviour of rice husk ash for preparation of high purity silicon. Canadian Metallurgical Quarterly v.50, p. 341-349, 2001.
85. NIYOMWAS, S. Synthesis and characterization of silicon-silicon carbide composites from rice husk ash via self-propagating high temperature synthesis. Journal of Metals, Materials and Mineral v. 19, p. 21-25, 2009.
86. HOTZA, D., DELLA, V.P., JUNKES, J.A., OLIVEIRA, A.P.N. Estudo comparativo entre a sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e a sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz. Química Nova, v. 29, p. 1175-1179, Jul. 2006.
87. RAWTANI, A. V.; RAO, M. S.; GOKHALE, K. V. G. K. Synthesis of ZSM-5 Zeolite Using Silica from Rice Husk Ash. Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 28, No. 9, 1989.
88. WANG H. P.; LIN K. S.; HUANG, Y.J.; LI, M.C.; TSAUR, L.K. Synthesis of zeolite ZSM-48 from rice husk ash. Journal of Hazardous Materials, v. 58, p. 147-152, 1998.

89. FERNANDES, A. A. Síntese de zeólitas e wollastonita à partir da cinza da casca do arroz. Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear-Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Autarquia associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.
90. BRAGA, V.S. Preparação e caracterização de catalisadores baseados em pentóxido de nióbio e óxido de cobre (II) aplicados em reações de esterificação e transesterificação. 119 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade de Brasília - UnB, Instituto de Química - IQ. Brasília, 2007.
91. AHMED, A. E.; ADAM F. Indium incorporated silica from rice husk and its catalytic activity. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 103, p. 284–295, 2007.
92. DEY, K. P.; GHOSH, S.; NASKAR, M. K. A facile synthesis of ZSM-11 zeolite particles using rice husk ash as silica source. *Materials Letters*, v. 87, p. 87–89, 2012.
93. ENZWEILER, H. COUTINHO, E. B. SCHWAAB, M. Cinzas de casca de arroz como fonte alternativa de silício para a síntese de zeólita beta. *Revista Eletronica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental - REGET* - v. 17 n. 17, p. 3284 – 3292. 2013.
94. BRAGA, R. M.; TEODORO, N. M.; AQUINO, F. M.; BARROS, J. M. F.; MELO, D. M. A.; FREITAS, J. C. O. Síntese da peneira molecular MCM-41 derivada da cinza da casca do arroz. *HOLOS*, Ano 29, Vol. 5, 2013.
95. SILVEIRA, A. S. Aproveitamento das Cinzas da Casca de Arroz como Suporte Catalítico Heterogêneo na Síntese do Biodiesel por Reação de Hidroesterificação. 51p. Dissertação (Mestrado em Sistemas Agroindustriais). Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciência e Tecnologia Agroalimentar. Pombal – PB, 2014.
96. ZANOTELI, K.; FREITAS, J. C. C.; NAGIPE P. R. Estudo de catalisadores de níquel suportados em cinza de casca de arroz na reforma de metano com dióxido de carbono visando a produção de hidrogênio e gás de síntese. *Quim. Nova*, Vol. 37, No. 10, 1657-1662, 2014.
97. SILVA, K. C. Desenvolvimento de suportes para catalisadores a partir de casca de arroz. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso Superior de Engenharia de Alimentos), Departamento de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 36f. Campo Mourão, 2015.
98. JANG, H. T.; PARK, Y.; KO, Y. S.; LEE, J. Y.; MARGANDAN, B. Highly siliceous MCM-48 from rice husk ash for CO<sub>2</sub> adsorption. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 3, p. 545–549, 2009.
99. MARGANDAN, B.; LEE J. Y.; RAMANI, A.; HYUN, T. J. Synthesis of chloropropylamine grafted mesoporous MCM-41, MCM-48 and SBA-15 from rice husk ash: their application to CO<sub>2</sub> chemisorption. *J Porous Mater* 17:475–484, 2010.
100. MARGANDAN, B.; LEE J. Y.; RAMANI, A.; HYUN, T. J. Utilization of rice husk ash as silica source for the synthesis of mesoporous sílicas and their application to CO<sub>2</sub> adsorption through TREN/TEPA grafting. *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, p. 928–938, 2010.
101. PIMPROM, S.; SRIBOONKHAM, K.; DITTANET, P.; FOTTINGER, K.; RUPPRECHTER, G.; KONGKACHUICHAY, P. Synthesis of copper–nickel/SBA-15 from rice husk ash catalyst for dimethyl carbonate production from methanol and carbon dioxide. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 31, p. 156–166, 2015.

102. FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. Catalise heterogênea. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989. 250p.
103. PRADO A. G. S. Química verde, os desafios da química do novo milênio. Quim. Nova, Vol. 26, No. 5, 738-744, 2003.
104. CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior. Portal Periódicos Capes. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br/>>.
105. IPC, INTERNATIONAL PATENT CLASSIFICATION. Classificação internacional de patentes. Disponível em: <<http://ipc.inpi.gov.br/ipcpub/?notion=scheme&version=20170101&symbol=none&menuLang=pt&lang=pt&viewmode=f&fipcpc=no&showdeleted=yes&indexes=no&headings=yes&notes=yes&direction=o2n&initial=A&cwid=none&tree=no&searchmode=smart>>. Acesso em: 07 de Outubro de 2017.
106. SILVESTRE, ÁLVARO H. O.; VIEIRA, E. B.; BARRETO, L. S. Importância das zeólitas na indústria do petróleo e no craqueamento em leito fluidizado (FCC). Bolsista de Valor: Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense v. 2, n. 1, p. 63-75, 2012.
107. LUNA, FERNANDO. Modificação de zeólita para uso em catálise. Química Nova, Campos dos Goytacazes, v. 24, n. 6, p.885-892, dez. 2001.